

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E TRANSIÇÕES DE FASE METAL-ISOLANTE EM  
ÓXIDOS DE VANÁDIO**

Tese apresentada como requisito parcial  
à obtenção do grau de Doutor, pelo  
Programa de Pós-Graduação em Física,  
do Setor de Ciências Exatas da  
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

CURITIBA  
2010



RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E TRANSIÇÕES DE FASE METAL-ISOLANTE EM  
ÓXIDOS DE VANÁDIO**

Tese apresentada como requisito parcial  
à obtenção do grau de Doutor, pelo  
Programa de Pós-Graduação em Física,  
do Setor de Ciências Exatas da  
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

CURITIBA  
2010

Mossaneck, Rodrigo José Ochekoski

Estrutura eletrônica e transições de fase metal-isolante em  
óxidos de vanádio / Rodrigo José Ochekoski Mossaneck. – Curitiba,  
2010.

118 f. : il.; tabs.

Orientador: Miguel Abbate.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná. Setor de  
Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física.

1. Física do estado sólido. 2. Estrutura eletrônica. I Abbate,  
Miguel. II Universidade Federal do Paraná.

CDD 530.41



## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Miguel Abbate, por cerca de seis anos de orientação, pelos conselhos, ensinamentos, e pela incessante busca por “sarna para me coçar” que, com certeza, me tornaram um Físico e uma pessoa melhor.

Aos professores Jonder Moraes, Paulo Pureur Neto, Evaldo Ribeiro, Márcio Henrique Franco Bettega, Milton Massumi Fujimoto, Dante Homero Mosca Junior e José Arruda de Oliveira Freire pela participação nas bancas de defesa desta tese, e pelas revisões deste texto, sugestões e críticas que aumentaram a qualidade do trabalho final. Aos demais professores e colegas de pós-graduação, que de alguma forma contribuíram para a realização desta tese.

À minha família, pelos valores e educação passados a mim. À Thaís, pelo amor, compreensão, e por aguentar o mau-humor e as dores de cabeça. Aos meus amigos, pelas risadas e pelo apoio, mesmo sem entender do que se trata meu trabalho.

Ao professor Atsushi Fujimori pela colaboração em diversos trabalhos, e ao grupo do professor Hiroshi Eisaki pelo crescimento das amostras utilizadas nesta tese. A Flávio Vicentin e Paulo de Tarso Fonseca, pelo apoio nas linhas do LNLS, em Campinas.

À Fundação Araucária e ao CNPq, pelas bolsas de doutorado.

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xiv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xvi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO E TRANSIÇÃO DE FASE METAL- ISOLANTE .....	1
1.2. PROPÓSITO .....	3
<b>2. SISTEMAS DE MOTT-HUBBARD .....</b>	<b>5</b>
2.1. HISTÓRICO .....	6
2.2. CONTROLE DE LARGURA DE BANDA vs. CONTROLE DE PREENCHIMENTO DE BANDA .....	8
2.3. REGIME DE MOTT-HUBBARD vs. REGIME DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA .....	10
<b>3. COMPOSTOS .....</b>	<b>12</b>
3.1. PROPRIEDADES FÍSICAS .....	13
3.1.1. Propriedades estruturais .....	13
3.1.2. Propriedades elétricas e magnéticas .....	14
3.2. ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESPECTROSCOPIA .....	17
3.2.1. Controle de largura de banda vs. controle de preenchimento de banda .....	17
3.2.2. Histórico .....	18
<b>4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>25</b>
4.1. AMOSTRAS .....	26
4.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS-X .....	28
4.2.1. Técnica e processo .....	28
4.2.2. Linha SXS .....	32
4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X .....	33
4.3.1. Técnica e processo .....	33
4.3.2. Linha SGM .....	35
<b>5. MÉTODOS TEÓRICOS .....</b>	<b>37</b>
5.1. MODELO DE CLUSTER .....	38

5.1.1. Modelo de Cluster simples .....	38
5.1.2. Modelo de Cluster Estendido .....	41
5.1.2.1. Blindagem não-local coerente (fase metálica) .....	42
5.1.2.2. Blindagem não-local de Mott-Hubbard (fase isolante) .....	44
5.1.3. Espectro de Condutividade Óptica .....	45
5.1.4. Parâmetros .....	46
5.2. CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS .....	48
5.3. CÁLCULO DE MULTIPLETOS .....	51
<b>6. RESULTADOS – FOTOEMIÇÃO DE RAIOS-X .....</b>	<b>53</b>
6.1. ESPECTRO DE FOTOEMIÇÃO DE <i>SURVEY</i> .....	54
6.2. FOTOEMIÇÃO DE NÍVEL INTERNO .....	55
6.3. FOTOEMIÇÃO DE BANDA DE VALÊNCIA .....	59
6.4. NÍVEL INTERNO vs. BANDA DE VALÊNCIA .....	62
<b>7. RESULTADOS - ESPECTRO PRÓXIMO AO NÍVEL DE FERMÍ .....</b>	<b>65</b>
7.1. PESO ESPECTRAL .....	66
7.2. ESTADOS OCUPADOS .....	70
7.2.1. Fotoemissão da banda de V <i>3d</i> .....	70
7.2.2. Dependência do espectro de fotoemissão com a energia do fóton .....	73
7.3. ESTADOS DESOCUPADOS .....	76
7.3.1. Comparação com absorção de raios-X (XAS) do nível O <i>1s</i> .....	76
7.3.2. XAS vs. BIS .....	78
7.4. COMPARAÇÃO COM DMFT .....	80
<b>8. RESULTADOS - PROPRIEDADES ÓPTICAS .....</b>	<b>83</b>
8.1. DISTRIBUIÇÃO DE PESO ESPECTRAL .....	84
8.2. CONDUTIVIDADE ÓPTICA .....	86
8.3. TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA .....	89
8.4. COMPARAÇÃO COM A DMFT .....	91
<b>9. RESULTADOS – ABSORÇÃO DE RAIOS-X .....</b>	<b>93</b>
9.1. ABSORÇÃO DE RAIOS-X DO NÍVEL DE O <i>1s</i> .....	94
9.1.1. Cálculo de estrutura de bandas .....	94
9.1.2. Comparação com o espectro experimental .....	96
9.2. ABSORÇÃO DE RAIOS-X DO NÍVEL DE V <i>2p</i> .....	101
<b>10. CONCLUSÕES .....</b>	<b>104</b>

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICE A – MODELO DE CLUSTER .....</b>	<b>112</b>
<b>APÊNDICE B – DADOS CURRICULARES .....</b>	<b>116</b>
B.1. ARTIGOS PUBLICADOS .....	116
B.2. CONFERÊNCIAS INTERNACIONAIS .....	118

## LISTA DE FIGURAS

2.1 - Densidade de estados para um modelo de elétrons fracamente interagentes. a) Para um sistema isolante a última banda ocupada está completamente preenchida e o nível de Fermi está em um <i>gap</i> . b) Para um sistema metálico a última banda ocupada está parcialmente preenchida e o nível de Fermi corta esta banda. ....	6
2.2 - Densidade de estados para: a) um modelo de elétrons fracamente interagentes e, b) para um modelo de elétrons correlacionados. A inclusão da correlação eletrônica ( $U$ ) faz com que sistemas com preenchimento parcial possam apresentar caráter isolante. O resultado é a separação em sub-bandas denominadas <i>lower Hubbard band</i> e <i>upper Hubbard band</i> . ....	7
2.3 - Mudança na largura de banda, a qual controla o caráter do sistema. a) A razão $W/U$ é pequena o composto apresenta caráter isolante. b) A razão $W/U$ é grande e o composto apresenta caráter metálico. ....	8
2.4 - Mudança no preenchimento de banda, a qual controla o caráter do sistema. a) Sistema semi preenchido e isolante. b) Sistema metálico por dopagem de buracos. c) Sistema metálico por preenchimento de elétrons. ....	9
2.5 - Diagrama de fase metal-isolante em função do potencial químico ( $\mu$ ) e da razão da largura de banda ( $W$ ) e correlação ( $U$ ) (M. Imada <i>et al.</i> , 1998). São mostradas as transições de fase induzidas por controle de preenchimento (BFC) e por controle de largura de banda (BWC). ....	9
2.6 - Diagrama ZSA em função da repulsão $U$ e da energia de transferência de carga $\Delta$ (em unidades da hibridização $T$ ), reproduzido de J. Zaanen <i>et al.</i> , 1985. Dentre os vários regimes possíveis, o de Mott-Hubbard e o de transferência de carga estão representados pelas regiões A e B, respectivamente. ....	10
2.7 - a) Regime de Mott-Hubbard: $\Delta > U$ e dominância de estados do metal de transição nas proximidades do nível de Fermi. b) Regime de transferência de carga: $\Delta < U$ e caráter misto $p-d$ nas proximidades do nível de Fermi. ....	11
3.1 - Estrutura cristalográfica dos compostos $\text{SrVO}_3$ , $\text{CaVO}_3$ , $\text{LaVO}_3$ , e $\text{YVO}_3$ . A estrutura denominada perovskita pode ser cúbica se o ângulo $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ for igual a $180^\circ$ ou ortorrômbica se o ângulo for menor que $180^\circ$ . ....	13
3.2 - Dependência do fator de tolerância e ângulo de ligação $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ para os compostos	

SrVO <sub>3</sub> , CaVO <sub>3</sub> , LaVO <sub>3</sub> , YVO <sub>3</sub> . O material SrVO <sub>3</sub> apresenta um fator de tolerância próximo a um e, conseqüentemente, uma estrutura perovskita cúbica. Os demais compostos têm um fator de tolerância baixo e, logo, uma estrutura ortorrômbica. ....	14
<b>3.3</b> - Curva de resistividade em função da temperatura para os compostos SrVO <sub>3</sub> , CaVO <sub>3</sub> , LaVO <sub>3</sub> , e YVO <sub>3</sub> . Enquanto os materiais SrVO <sub>3</sub> e CaVO <sub>3</sub> apresentam um caráter metálico, os sistemas LaVO <sub>3</sub> e YVO <sub>3</sub> têm um caráter isolante. ....	15
<b>3.4</b> - Curva de susceptibilidade em função da temperatura para os compostos SrVO <sub>3</sub> , CaVO <sub>3</sub> , LaVO <sub>3</sub> , e YVO <sub>3</sub> . Os compostos SrVO <sub>3</sub> e CaVO <sub>3</sub> têm caráter paramagnético de Pauli, enquanto que LaVO <sub>3</sub> e YVO <sub>3</sub> apresentam caráter antiferromagnético. ....	16
<b>3.5</b> - Espectro de fotoemissão da região de banda de valência de uma série de TMO's d <sup>1</sup> , retirado de A. Fujimori <i>et al.</i> , 1992. O espectro apresenta duas estruturas denominadas picos coerente e incoerente. O pico coerente é atribuído à banda <i>d</i> renormalizada, enquanto que o pico incoerente é relacionado com a remanescência da <i>lower Hubbard band</i> . ....	19
<b>3.6</b> - Representação esquemática da <i>dynamical mean-field theory</i> . O objetivo deste método é resolver auto-consistentemente o problema de uma impureza embebida em um meio efetivo. ....	20
<b>3.7</b> - a) Espectros padrões de um cálculo de DMFT, retirados de A. Georges <i>et al.</i> , 1996, em função da razão U/W. Os espectros apresentam as sub-bandas LHB e UHB, assim como uma ressonância no nível de Fermi denominada pico de quasi-partícula. b) Espectro de fotoemissão experimental (painel superior) e calculado (painel inferior) para a série Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> VO <sub>3</sub> . Assim, a estrutura coerente é relacionada ao pico de quasi-partícula, e a estrutura incoerente é atribuída à LHB. ....	21
<b>3.8</b> - Espectro de fotoemissão experimental da série Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> VO <sub>3</sub> para diferentes valores de <i>x</i> (painel superior) e calculado para diferentes valores de hibridização <i>T</i> * (painel inferior) por meio de um modelo de cluster, retirado de R. J. O. Mossaneck <i>et al.</i> , 2006. ....	22
<b>3.9</b> - Espectro de absorção de raios-X do nível de O 1s comparado a cálculos de DMFT retirado de (I. A. Nekrasov <i>et al.</i> , 2005). As duas estruturas foram relacionadas com a parte desocupada do pico de quasi-partícula e a <i>upper Hubbard band</i> . ....	23
<b>3.10</b> - Espectro de XAS (linha cheia) e condutividade óptica (linha tracejada) para a série de Y <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> VO <sub>3</sub> , retirado de (H. F. Pen <i>et al.</i> , 1999). ....	24
<b>4.1</b> - Método de crescimento de amostras por <i>floating-zone</i> . Uma pequena região de um cristal é derretida e movida ao longo deste, podendo resultar em um monocristal livre de impurezas.	

.....	27
4.2 - Diagrama de transições da técnica de espectroscopia de fotoemissão de banda de valência e de nível interno. Fótons de energia $h\nu$ incidem sobre uma amostra e ejetam elétrons com origem tanto em níveis internos, quanto na banda de valência. Um espectro típico de PES apresenta a contagem do número de elétrons, em função da energia de ligação. ....	28
4.3 - Linha SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil). ....	32
4.4 - Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de absorção de raios-X. ....	33
4.5 - Linha SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil). ....	36
5.1 - Cluster octaédrico de $\text{VO}_6$ utilizado para os cálculos de um modelo de cluster. ....	38
5.2 - Cluster octaédrico embebido em um meio efetivo. As flutuações de carga consideradas no modelo de cluster estendido (caso metálico) envolvem as contribuições do oxigênio (azul) e do banho de elétrons coerentes (violeta). ....	42
5.3 - Flutuações de carga consideradas no modelo de cluster efetivo (caso isolante). A contribuição metálica (cinza) é suprimida nessa fase. Agora, contribuem as flutuações do oxigênio (azul) e do íon de vanádio vizinho (violeta). ....	44
5.4 - Cella cúbica bcc separada em esferas <i>muffin-tin</i> e seu respectivo corte diagonal. Nas regiões em azul (A) o potencial é expandido em uma combinação de harmônicos esféricos. Nas regiões em vermelho (B) o potencial é expandido em ondas planas. ....	49
5.5 - Cálculo de multipletos para um íon de vanádio de valência $\text{V}^{5+}$ ( $3d^0$ ). Cada painel mostra o efeito de uma das contribuições de $\hat{H}_{mult}$ . ....	52
6.1 - Espectro de fotoemissão de <i>survey</i> para $\text{SrVO}_3$ , $\text{CaVO}_3$ , $\text{LaVO}_3$ e $\text{YVO}_3$ . As estruturas principais são representativas dos compostos estudados. ....	54
6.2 - Espectro experimental e calculado de fotoemissão dos níveis internos de O $1s$ e V $2p$ para $\text{SrVO}_3$ , $\text{CaVO}_3$ , $\text{LaVO}_3$ e $\text{YVO}_3$ . O espectro de nível interno calculado (linha tracejada) foi somado a um <i>background</i> integral (linha pontilhada). As legendas correspondem às principais configurações que formam cada estado final. Os círculos são um guia para a visualização das estruturas de menor intensidade. ....	56
6.3 - Assimetria no espectro de fotoemissão de nível interno. a) O processo de fotoemissão cria um buraco no nível interno, que atua como um potencial efetivo positivo. Este potencial induz a formação de pares elétron – buraco ( $e-h$ ) no nível de Fermi. b) A criação destes pares $e-h$ faz com que o fotoelétron perca energia cinética, gerando uma cauda no espectro de fotoemissão (S. Hüfner, 1996). ....	56
6.4 - Espectro experimental de fotoemissão de banda de valência e espectro de remoção	

calculado para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . A banda de valência é separada em duas estruturas principais: a banda de O  $2p$  e a banda de V  $3d$ . As barras e setas no espectro experimental indicam a posição e evolução das principais estruturas do espectro. Os círculos no espectro calculado são um guia para a visualização das estruturas de menor intensidade.

..... 60

**6.5** - Similaridades no comportamento dos espectros de nível interno e de banda de valência dos compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . A cor das caixas indica a origem da flutuação de carga que forma cada estado final: vermelho – vanádio, azul – oxigênio, violeta – não local (coerente ou Mott-Hubbard). ..... 63

**7.1** - Peso espectral calculado para os compostos metálicos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$ . O espectro total é composto dos espectros de remoção ( $N-1$ , energias negativas) e de adição ( $N+1$ , energias positivas) e é separado nas suas principais contribuições: coerente (violeta), oxigênio (azul) e vanádio (vermelho). ..... 67

**7.2** - Peso espectral calculado para os compostos isolantes  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O espectro total é composto dos espectros de remoção ( $N-1$ , energias negativas) e de adição ( $N+1$ , energias positivas) e é separado nas suas principais contribuições: Mott-Hubbard (violeta), oxigênio (azul) e vanádio (vermelho). ..... 68

**7.3** - Espectro experimental de fotoemissão da região da banda de V  $3d$  para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O espectro total de remoção (linha sólida) é a soma do espectro de calculado (linha tracejada) e um *background* integral (linha pontilhada). Os espectros de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresentam os picos coerente e incoerente, enquanto que os espectros de  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  apresentam apenas a estrutura incoerente. .... 71

**7.4** - Densidade de estados calculada para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Os segmentos na figura referem-se à largura das bandas de V  $3d$  de mais baixa energia. .... 72

**7.5** - Espectro de fotoemissão da banda de V  $3d$  de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  para alta (1840 eV) e baixa energia de fóton (60 eV, K. Morikawa *et al.*, 1995). Os cálculos na figura levam em conta a seção de choque de fotoionização dos níveis de V  $3d$  e O  $2p$ . ..... 73

**7.6** - Espectro de fotoemissão de banda de valência de  $\text{LaVO}_3$  para diferentes energias de fóton (He I, He II, Al  $K\alpha$ , retirados de K Maiti e D. D. Sarma, 2000, e 1840 eV). O cálculo concorda com o espectro de He II, que é a região em que a seção de choque dos níveis de V  $3d$  e O  $2p$  são similares. .... 75

**7.7** - Espectro de absorção do nível de O  $1s$  para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . A parte correspondente a banda de V  $3d$  é comparada com o espectro de adição de O  $2p$  obtido com o



modelo de cluster estendido. ....	77
<b>7.8</b> - Espectro de adição calculado de $\text{SrVO}_3$ e $\text{CaVO}_3$ comparado aos espectros experimentais de XAS e <i>bremstrahlung isochromat</i> (retirado de K. Morikawa <i>et al.</i> , 1995). O espectro de BIS (linha cheia) é a soma do espectro de adição calculado e pesado com as seções de choque (linha tracejada) com um <i>background</i> integral (linha pontilhada). ....	79
<b>7.9</b> - Comparação do peso espectral obtido através da DMFT com espectros de fotoemissão e de absorção de raios-X, retirado de I. A Nekrasov <i>et al.</i> , 2005. ....	80
<b>7.10</b> - Interpretação dos espectros ocupado e desocupado pelo método de DMFT e pelo modelo de cluster estendido. ....	81
<b>7.11</b> - Espectro de absorção de raios-X do nível de O 1s para o composto $\text{SrTiO}_3$ . Mesmo sendo isolante, o espectro apresenta duas estruturas que são corretamente atribuídas às sub-bandas de Ti $t_{2g}$ e $e_g$ . ....	82
<b>8.1</b> - Estrutura eletrônica calculada para $\text{SrVO}_3$ , $\text{CaVO}_3$ , $\text{LaVO}_3$ e $\text{YVO}_3$ . O espectro é composto dos estados de remoção e adição. A banda de O 2p é formada por uma região de mistura de estados O 2p-V 3d ligantes e uma região de estados de O 2p não-ligantes. A banda de V 3d ocupada contém os picos incoerente e coerente. Este último desaparece na fase isolante. A banda de V 3d desocupada é separada por efeitos de troca e de campo cristalino nas sub-bandas $t_{2g}$ e $e_g$ . ....	85
<b>8.2</b> - Condutividade óptica de $\text{SrVO}_3$ , $\text{CaVO}_3$ , $\text{LaVO}_3$ e $\text{YVO}_3$ . O espectro experimental foi retirado de M. Kasuya <i>et al.</i> , 1993; H. Makino <i>et al.</i> , 1998; T. Arima e Y. Tokura, 1995. O espectro metálico apresenta: a estrutura de Drude (A), uma contribuição fraca (B), e as transições de transferência de carga (C e D). O pico de Drude desaparece na fase metálica, resultando em um <i>gap</i> óptico de aproximadamente 1,5 eV. ....	86
<b>8.3</b> - Comparação do espectro de O 1s de absorção de raios-X e de condutividade óptica, retirados de M. Kasuya <i>et al.</i> , 1993; H. Makino <i>et al.</i> , 1998; T. Arima e Y. Tokura, 1995. Há uma correspondência na região de transferência de carga do espectro, pois ambos representam transições para estados desocupados de V $t_{2g}$ e V $e_g$ . ....	89
<b>8.4</b> - Estrutura eletrônica e condutividade óptica dentro do modelo de DMFT de uma banda para sistema metálico ou isolante. O pico de Drude (vermelho) é atribuído a excitações intra-banda do pico de quasi-partícula, enquanto que as estruturas de maior energia (laranja e azul) são relacionadas a transições envolvendo as bandas de Hubbard. ....	91
<b>8.5</b> - Diferentes contribuições para o espectro de condutividade óptica calculado para o composto $\text{SrVO}_3$ . As transições de transferência de carga dominam o espectro a maiores	

energias. ....	92
<b>9.1</b> - Densidades de estados total e parcial de SrVO <sub>3</sub> , CaVO <sub>3</sub> , LaVO <sub>3</sub> e YVO <sub>3</sub> obtida a partir do cálculo de estrutura da bandas, separadas nas diferentes contribuições de <i>spin</i> ( <i>up</i> e <i>down</i> ). A aproximação de LDA / GGA não trata corretamente os efeitos de muitos corpos, o que resulta em um caráter metálico para todos os sistemas. ....	95
<b>9.2</b> - Orbitais $d_{x^2-y^2}$ (vermelho) do metal transição e $p_x$ e $p_y$ (azul) do oxigênio na estrutura perovskita. O alinhamento destes orbitais (o mesmo é valido para os orbitais $d_{z^2}$ e $p_z$ ) faz com que a banda $e_g$ tenha uma largura relativamente grande, o que aumenta sua interação com o efeito de monopolo do buraco de nível interno. ....	96
<b>9.3</b> - Efeito do buraco do nível interno causado pela técnica de XAS. Este buraco atua como um potencial efetivo positivo que altera a estrutura eletrônica. ....	97
<b>9.4</b> - Espectro experimental de absorção de raios-x do nível de O 1s para SrVO <sub>3</sub> , CaVO <sub>3</sub> , LaVO <sub>3</sub> e YVO <sub>3</sub> . Este espectro é comparado com a densidade de estados de caráter O 2p obtido do cálculo de estrutura de bandas, acrescido do efeito de buraco de nível interno. ....	98
<b>9.5</b> - Espectro de XAS de SrVO <sub>3</sub> comparado com a densidade de estados desocupada de caráter O 2p, antes (linha tracejada) e depois (linha cheia) da inclusão do potencial do buraco. ....	100
<b>9.6</b> - Espectro experimental e calculado de absorção de raios-X do nível de V 2p para os compostos SrVO <sub>3</sub> , CaVO <sub>3</sub> , LaVO <sub>3</sub> e YVO <sub>3</sub> . O formato dos espectros é determinado pelas interações spin-órbita, e pela valência e simetria do estado fundamental de cada composto. Além disso, a covalência entre os estados de V 3d e O 2p possui papel importante. ....	102
<b>9.7</b> - Espectro experimental de absorção de raios-X do nível de V 2p para o composto SrVO <sub>3</sub> comparado a cálculos feitos em condições diferentes. ....	103
<b>A.1</b> - Diagrama de configurações e peso espectral para os estados fundamental, de remoção e de adição para o modelo de cluster estendido na fase metálica. ....	115

## LISTA DE TABELAS

<b>3.1</b> - Propriedades principais dos compostos $\text{SrVO}_3$ , $\text{CaVO}_3$ , $\text{LaVO}_3$ e $\text{YVO}_3$ . .....	<b>17</b>
<b>5.1</b> - Parâmetros do modelo de cluster para $\text{SrVO}_3$ , $\text{CaVO}_3$ , $\text{LaVO}_3$ e $\text{YVO}_3$ (valores em eV). .....	<b>47</b>
<b>5.2</b> - Parâmetros utilizados para o cálculo de estrutura de bandas (grupo espacial, parâmetros de rede e posições dos átomos dentro da cela unitária). .....	<b>50</b>
<b>A.1</b> - Elementos de matriz do Hamiltoniano, na base do estado fundamental, de um modelo de cluster estendido na fase metálica. ....	<b>113</b>

## RESUMO

A estrutura eletrônica e transições de fase metal-isolante de óxidos de vanádio ( $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ ) são estudadas aqui. O propósito é mostrar uma nova interpretação dos espectros que seja coerente com as mudanças através das transições de fase. As técnicas experimentais utilizadas são a espectroscopia de fotoemissão de raios-X (PES) e de absorção de raios-X (XAS). Os espectros são interpretados com o auxílio de cálculos de modelo de cluster, de estrutura de bandas e de multipletos atômicos. A presença de satélites de transferência de carga no espectro de PES de nível interno mostrou que estes óxidos de vanádio não podem ser classificados no regime de Mott-Hubbard. Além disso, foi observada uma semelhança, através da transição de fase metal-isolante, no comportamento entre os espectros de banda de valência e de nível interno. De fato, as estruturas dos espectros e suas mudanças são determinadas pelos canais de blindagem presentes nas fases metálica ou isolante. O peso espectral calculado revelou que as flutuações de carga coerentes dominam o espectro na região do nível de Fermi e dão o caráter metálico aos compostos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$ . O desaparecimento dessa flutuação de carga e troca pela blindagem de Mott-Hubbard nos compostos  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  é responsável pela abertura do *band gap* e consequente caráter isolante. Além disso, os efeitos de correlação são, de fato, importantes para a formação da região ocupada da estrutura eletrônica (picos coerente e incoerente). Por outro lado, a região desocupada da estrutura eletrônica é dominada por efeitos de troca e de campo cristalino (sub-bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$  de spins majoritário e minoritário). O espectro de condutividade óptica, obtido através da convolução entre os estados de remoção e de adição, mostrou a necessidade da inclusão dos estados de oxigênio e dos efeitos de troca e de campo cristalino para uma comparação e interpretação correta dos resultados experimentais. Além disso, observou-se uma correlação, na região de transferência de carga, entre os espectros ópticos de banda de valência e de nível interno, a qual parece ser extensível a outros óxidos de metais de transição. A comparação com os espectros de XAS corroboraram o fato de que efeitos de correlação não são dominantes nos estados desocupados, além de mostrar novamente a importância da inclusão dos estados de oxigênio para a descrição da estrutura eletrônica destes sistemas.

**Palavras-chave:** óxidos de vanádio, transição de fase metal-isolante, estrutura eletrônica, fotoemissão de raios-X, absorção de raios-X, modelo de cluster, estrutura de bandas, multipletos atômicos, condutividade óptica.

## ABSTRACT

The electronic structure and metal-insulator transitions in vanadium oxides ( $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  and  $\text{YVO}_3$ ) are studied here. The purpose is to show a new interpretation to the spectra which is coherent with the changes across the metal-insulator transition. The main experimental techniques are the X-ray photoemission (PES) and X-ray absorption (XAS) spectroscopies. The spectra are interpreted with cluster model, band structure and atomic multiplet calculations. The presence of charge-transfer satellites in the core-level PES spectra showed that these vanadium oxides cannot be classified in the Mott-Hubbard regime. Further, the valence band and core-level spectra presented a similar behavior across the metal-insulator transition. In fact, the structures in the spectra and their changes are determined by the different screening channels present in the metallic or insulating phases. The calculated spectral weight showed that the coherent fluctuations dominate the spectra at the Fermi level and give the metallic character to the  $\text{SrVO}_3$  and  $\text{CaVO}_3$  compounds. The vanishing of this charge fluctuation and the replacement by the Mott-Hubbard screening in the  $\text{LaVO}_3$  and  $\text{YVO}_3$  systems is ultimately responsible for the opening of a band gap and the insulating character. Further, the correlation effects are, indeed, important to the occupied electronic structure (coherent and incoherent peaks). On the other hand, the unoccupied electronic structure is dominated by exchange and crystal field effects ( $t_{2g}$  and  $e_g$  sub-bands of majority and minority spins). The optical conductivity spectrum was obtained by convoluting the removal and addition states. It showed that the oxygen states, as well as the crystal field and exchange effects are necessary to correctly compare and interpret the experimental results. Further, a correlation at the charge-transfer region of the core-level and valence band optical spectra was observed, which could be extended to other transition metal oxides. The comparison with the XAS spectra showed again the fact that correlation effects are not dominant in the unoccupied spectra, as well as the importance of the oxygen states to the description of the electronic structure of these systems.

**Keywords:** vanadium oxides, metal-insulator transition, electronic structure, X-ray photoemission, X-ray absorption, cluster model, band structure, atomic multiplets, optical conductivity.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO E TRANSIÇÃO DE FASE METAL-ISOLANTE

O estudo da estrutura eletrônica de óxidos de metais de transição (TMO's) atrai um grande interesse, já que estes sistemas apresentam propriedades físicas muito interessantes. Por exemplo, os TMO's podem ser: bons metais ( $\text{ReO}_3$ ) (L.F. Mattheis, 1969), isolantes ( $\text{SrTiO}_3$ ) (L.F. Mattheis, 1972), ou semi-condutores ( $\text{VO}_2$ ) (F. J. Morin, 1959). Podem apresentar caráter paramagnético ( $\text{CaVO}_3$ ) (A. Fukushima *et al.*, 1994), ferromagnético ( $\text{SrFeO}_3$ ) (A. E. Bouquet *et al.*, 1992), ou antiferromagnético ( $\text{NiO}$ ) (F. J. Morin, 1954). Ou ainda, podem possuir características exóticas como supercondutividade de alta temperatura ( $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ ) (J. G. Bednorz e K. A. Müller, 1986), e magneto-resistência colossal ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ) (S. Jin *et al.*, 1994). De fato, o entendimento da estrutura eletrônica de óxidos de metais de transição, ou de sistemas fortemente correlacionados em geral, é um dos desafios atuais da física da matéria condensada.

A origem microscópica desta variedade de propriedades apresentadas por estes materiais pode ser atribuída à natureza peculiar de sua estrutura eletrônica. Um fator fundamental é a correlação eletrônica relativamente alta sofrida pelos elétrons das bandas  $d$  dos metais de transição. Assim, estes elétrons apresentam um caráter intermediário: não são delocalizados, como ocorre em elétrons do tipo  $s$  ou  $p$ ; mas também não são totalmente localizados como em elétrons do tipo  $f$ . Além disso, os elétrons dos íons de oxigênio possuem papel determinante através da hibridização com os estados do metal de transição.

Alguns fatores fizeram com que essa classe de compostos fosse intensamente revisitada nos últimos anos. Dentre estes fatores, destacam-se as melhorias nas técnicas experimentais de espectroscopia, como a implementação de novas gerações de fontes de luz síncrotron, e aumento da qualidade dos elementos ópticos nas linhas de luz. Estas melhorias representaram um aumento no fluxo de fótons, assim como uma maior resolução experimental, revelando características da estrutura eletrônica destes compostos que ainda não haviam sido exploradas. Como consequência natural, houve a necessidade do

desenvolvimento de novos métodos teóricos, a fim de tentar explicar estas novas descobertas experimentais. Em especial, estes métodos deveriam incluir explicitamente os efeitos de correlação eletrônica nestes compostos.

Além das propriedades exóticas citadas acima, diversos óxidos de metais de transição podem apresentar transições de fase. Uma das transições mais comuns nestes compostos é a transição de fase metal-isolante (MIT) (M. Imada *et al.*, 1998). Ela é caracterizada por uma queda abrupta, de várias ordens de magnitude, na resistividade, e é geralmente acompanhada por ordenamento de carga e de spin, e comportamento anômalo da massa efetiva  $m^*$  eletrônica na fronteira da transição. Dentre os parâmetros que, ao serem modificados, podem induzir uma MIT estão: temperatura ( $\text{VO}_2$ ) (F. J. Morin, 1959), pressão ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ) (D. B. McWhan *et al.*, 1969; 1973), composição química ( $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ ) (H. F. Pen *et al.*, 1999), e dimensionalidade ( $\text{SrRuO}_3 - \text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ) (Y. Maeno *et al.*, 2002), entre outros. Em especial, a substituição química reflete dois tipos de efeitos que levam à transição de fase metal-isolante: mudanças na largura de banda (*bandwidth control*) ou mudanças no preenchimento de banda (*band-filling control*). As consequências e a importância da substituição química são reconhecidas desde a descoberta da supercondutividade de alta temperatura (R. J. Cava *et al.*, 1987).

## 1.2. PROPÓSITO

Esta tese de doutorado estuda transições de fase metal-isolante em óxidos de vanádio. Em especial, faz-se uma investigação das mudanças na estrutura eletrônica devido à substituição química nos compostos  $\text{SrVO}_3$  –  $\text{CaVO}_3$  –  $\text{LaVO}_3$  –  $\text{YVO}_3$ . Estes sistemas são compostos terminais de séries do tipo  $\text{R}_{1-x}\text{R}_2\text{VO}_3$  que apresentam tanto controle de largura de banda, quanto controle de preenchimento de banda.

Anteriormente ao início do desenvolvimento do trabalho desta tese, a interpretação das estruturas presentes nos diversos espectros destes compostos apresentava algumas incoerências. O propósito é mostrar uma nova interpretação dos espectros que seja coerente com as mudanças através das transições de fase. Além disso, evidenciar os ingredientes necessários para obter uma descrição correta da estrutura eletrônica. Para isso, os compostos acima são estudados através de técnicas experimentais de espectroscopia como a fotoemissão e absorção de raios-X. Os resultados experimentais são interpretados utilizando cálculos teóricos. Em especial, é utilizado um modelo de cluster estendido que permite incluir tanto os efeitos de correlação no metal de transição, quanto flutuações de carga de origem intra e inter cluster.

Este texto está dividido da seguinte forma: o Capítulo 2 mostra os principais aspectos da estrutura eletrônica de sistemas fortemente correlacionados, desde a descrição de elétrons não interagentes até a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica. Além disso, discute de maneira pictórica as mudanças devido à substituição química. Finalmente, fala do papel dos estados de oxigênio nestes sistemas.

O Capítulo 3 faz uma revisão bibliográfica dos sistemas estudados. Ele foca nos resultados de propriedades físicas, como estrutura cristalina, condutividade elétrica e susceptibilidade magnética; e em resultados de estrutura eletrônica, espectroscopia e condutividade óptica, além da interpretação dada a estes espectros pelos modelos teóricos mais recentes.

O Capítulo 4 trata das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. É discutido o método de crescimento das amostras, assim como os princípios físicos por trás das técnicas de



fotoemissão e absorção de raios-X. Por fim, as linhas de luz utilizadas para a obtenção de tais espectros são apresentadas.

O Capítulo 5 trata dos modelos teóricos empregados. Ele mostra os principais aspectos do modelo de cluster estendido, assim como os outros métodos (cálculo de estrutura de bandas e cálculo de multipletos) utilizados especificamente para a interpretação dos espectros de absorção.

Os Capítulos 6 a 9 apresentam os diferentes resultados e discussões sobre a semelhança entre a fotoemissão de nível interno e de banda de valência, a composição do peso espectral próximo ao nível de Fermi, a origem das estruturas na condutividade óptica, e os fatores que influenciam o espectro de absorção de raios-X.

O Capítulo 10 apresenta as conclusões e, finalmente, os Apêndices apresentam detalhes mais técnicos sobre os cálculos utilizados, assim como uma lista de artigos publicados e de trabalhos apresentados em congressos internacionais.

## **2. SISTEMAS DE MOTT-HUBBARD**

Neste capítulo, apresenta-se um breve histórico sobre as principais características de sistemas fortemente correlacionados. De maneira pictórica, dá-se ênfase ao papel da correlação eletrônica, e qual é o efeito de sua inclusão na estrutura eletrônica destes sistemas. Além disso, discute-se de que modo a substituição química pode afetar os estados eletrônicos e causar uma transição de fase metal-isolante. Finalmente, mostram-se os regimes em que óxidos de metais de transição podem ser classificados quando os estados de oxigênio são incluídos em sua descrição.

## 2.1. HISTÓRICO

As primeiras tentativas de se descrever teoricamente metais e isolantes foram baseadas em modelos que assumiam elétrons não interagentes ou que interagem fracamente. Nesta aproximação, a formação da estrutura de bandas estaria relacionada apenas com a estrutura cristalográfica do sistema ou, de outra forma, com a periodicidade da rede. Além disso, a distinção entre um sistema metálico ou isolante, à temperatura zero, era determinada apenas pelo preenchimento de sua estrutura eletrônica, como mostrado na Figura 2.1. Para o caso de isolantes, a banda de valência é totalmente preenchida (Figura 2.1a), enquanto que para metais, ela é parcialmente preenchida (Figura 2.1b). Dessa forma, o nível de Fermi estaria localizado em um *gap* no caso isolante, e interceptaria uma banda no caso metálico.

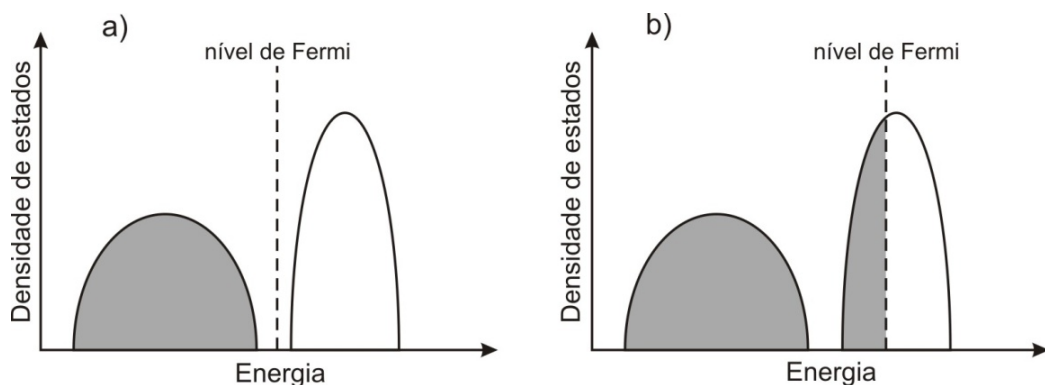


Figura 2.1: Densidade de estados para um modelo de elétrons fracamente interagentes. a) Para um sistema isolante a última banda ocupada está completamente preenchida e o nível de Fermi está em um *gap*. b) Para um sistema metálico a última banda ocupada está parcialmente preenchida e o nível de Fermi corta esta banda.

Porém, alguns óxidos de metais de transição, mesmo com uma banda *d* parcialmente ocupada, apresentavam caráter isolante, como o caso clássico do óxido de níquel (NiO) (F. J. Morin, 1954). Assim, outro fator impedia a mobilidade dos elétrons, e deveria ser incluído explicitamente de modo a explicar corretamente o caráter isolante. Este outro fator seria a repulsão entre os elétrons, ou, de outra forma, a correlação eletrônica. Ao incluí-la, como no caso do modelo de Hubbard (J. Hubbard, 1963), a banda que estaria parcialmente ocupada, num modelo de elétrons fracamente interagentes (Figura 2.2a), é separada em duas sub-bandas. Agora, o nível de Fermi está localizado em um *gap*, o que resulta em um caráter

isolante (Figura 2.2b). Estas sub-bandas são usualmente denominadas de *lower Hubbard band* (LHB) e *upper Hubbard band* (UHB) e sua separação é definida pela repulsão eletrônica  $U$ .

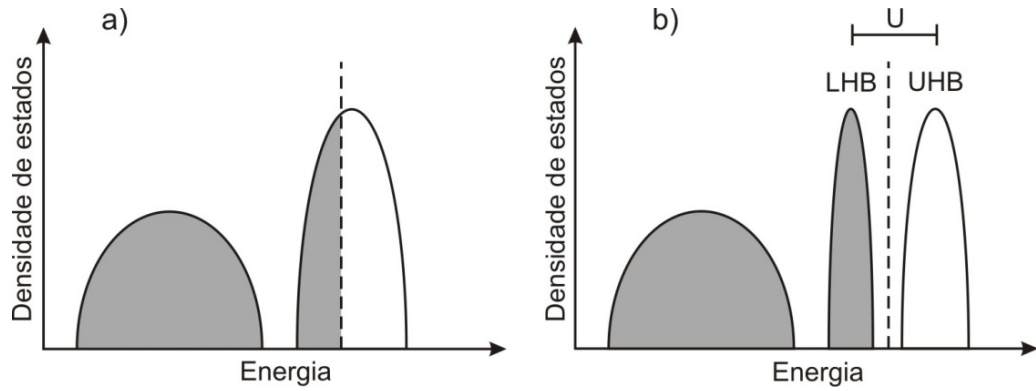


Figura 2.2: Densidade de estados para: a) um modelo de elétrons fracamente interagentes e, b) para um modelo de elétrons correlacionados. A inclusão da correlação eletrônica ( $U$ ) faz com que sistemas com preenchimento parcial possam apresentar caráter isolante. O resultado é a separação em sub-bandas denominadas *lower Hubbard band* e *upper Hubbard band*.

## 2.2. CONTROLE DE LARGURA DE BANDA vs. CONTROLE DE PREENCHIMENTO DE BANDA

A correlação eletrônica, uma vez incluída na descrição, tende a levar um sistema a um caráter isolante, pois pune as flutuações eletrônicas com a energia de repulsão  $U$ . Porém, pode-se induzir uma transição de fase metal-isolante por meio da substituição química. Esta, por sua vez, pode envolver dois mecanismos: o controle da largura de banda (*bandwidth control*), ou o controle do preenchimento de banda (*band-filling control*).

No controle de largura de banda, a característica metálica ou isolante do sistema é determinada, em princípio, pela razão entre a largura de banda ( $W$ ) e a correlação eletrônica ( $U$ ). Quando a razão  $W/U$  é pequena, as sub-bandas LHB e UHB estão separadas e o *gap* resultante determina um caráter isolante ao sistema, como na Figura 2.3a. No entanto, mudanças causadas pela substituição química podem aumentar esta razão de tal forma que a largura de banda cresça até que a LHB e a UHB se sobreponham, determinando um caráter metálico, como na Figura 2.3b.

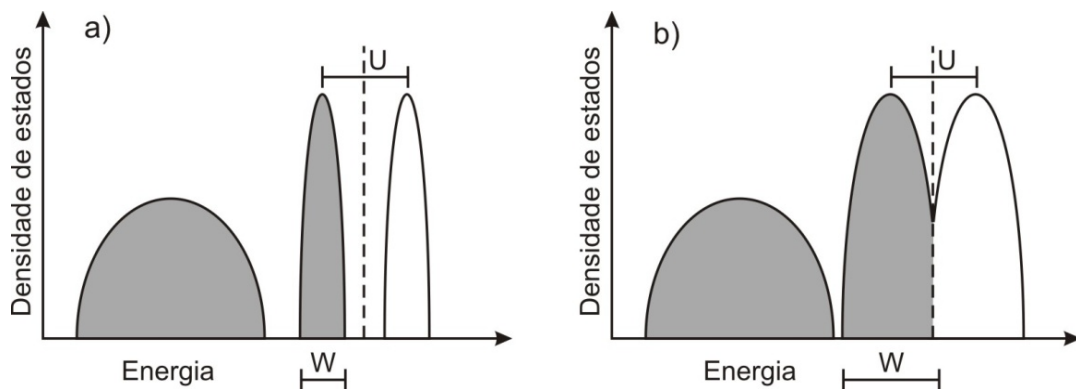


Figura 2.3: Mudança na largura de banda, a qual controla o caráter do sistema. a) A razão  $W/U$  é pequena o composto apresenta caráter isolante. b) A razão  $W/U$  é grande e o composto apresenta caráter metálico.

No controle de preenchimento de banda, a característica metálica ou isolante do sistema é determinada pelo potencial químico. Uma banda de metal de transição correlacionada e semi preenchida geralmente resulta em um caráter isolante, como na Figura 2.4a. A substituição química pode diminuir (Figura 2.4b) ou aumentar (Figura 2.4c) o número de elétrons da banda do metal de transição através da dopagem, modificando o

potencial químico e consequentemente deslocando o nível de Fermi, até produzir um caráter metálico.

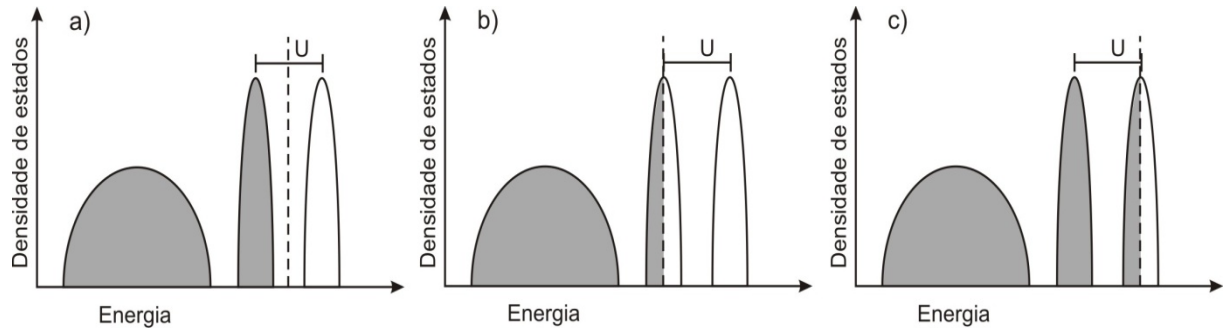


Figura 2.4: Mudança no preenchimento de banda, a qual controla o caráter do sistema. a) Sistema semi preenchido e isolante. b) Sistema metálico por dopagem de buracos. c) Sistema metálico por preenchimento de elétrons.

Então, na substituição química, um sistema pode ter seu caráter modificado através do controle de largura de banda (BWC), no qual se muda a razão  $W/U$ , ou do controle de preenchimento de banda (BFC), em que se muda o potencial químico ( $\mu$ ), ou ainda por ambos. O diagrama de fase da Figura 2.5 ilustra como um sistema se torna um metal, ou um isolante. De maneira geral, se  $W/U$  é pequeno ou se há semi preenchimento, o sistema é isolante. Por outro lado, se  $W/U$  é grande ou se há preenchimento de buracos ou elétrons, o sistema se torna metálico.

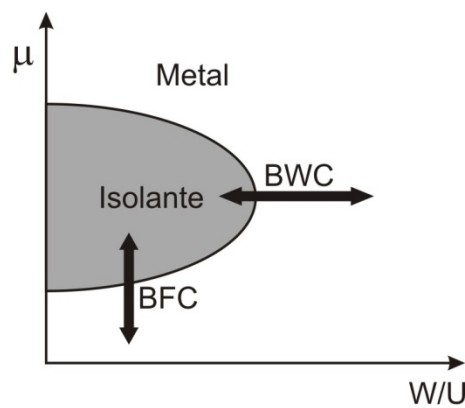


Figura 2.5: Diagrama de fase metal-isolante em função do potencial químico ( $\mu$ ) e da razão da largura de banda ( $W$ ) e correlação ( $U$ ) (M. Imada *et al.*, 1998). São mostradas as transições de fase induzidas por controle de preenchimento (BFC) e por controle de largura de banda (BWC).

### 2.3. REGIME DE MOTT-HUBBARD vs. REGIME DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

Como foi dito no capítulo anterior, além da correlação eletrônica, outro ingrediente fundamental para descrever a estrutura eletrônica dos óxidos de metais de transição é o papel dos estados de oxigênio. Além da energia paga para transferir elétrons entre os níveis do metal de transição, definida pela repulsão Coulombiana ( $U$ ), aparece outro parâmetro: a energia necessária para transferir elétrons entre os níveis do metal de transição e do oxigênio, definida pela energia de transferência de carga ( $\Delta$ ). Dependendo dos valores relativos de  $\Delta$  e  $U$  o sistema pode estar em diferentes tipos de regime. Estes vários regimes estão representados no diagrama ZSA (Zaanen-Sawatzky-Allen) (J. Zaanen *et al.*, 1985), reproduzido na Figura 2.6.

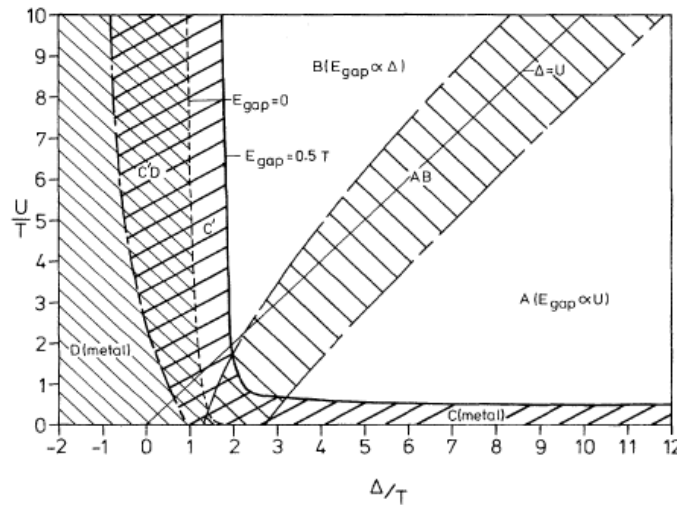


Figura 2.6: Diagrama ZSA em função da repulsão  $U$  e da energia de transferência de carga  $\Delta$  (em unidades da hibridização  $T$ ), reproduzido de J. Zaanen *et al.*, 1985. Dentre os vários regimes possíveis, o de Mott-Hubbard e o de transferência de carga estão representados pelas regiões A e B, respectivamente.

Na região em que  $\Delta > U$  (região A) o sistema está no regime de Mott-Hubbard. Neste caso, a estrutura eletrônica nas proximidades do nível de Fermi é dominada por estados do metal de transição, como representado pictoricamente na Figura 2.7a. Além disso, o valor do *band gap* é proporcional a  $U$ . Dessa forma, tanto elétrons como buracos movem-se pelas bandas  $d$  do metal de transição e são “pesados”, devido à baixa dispersão das bandas  $d$ . Por

outro lado, se  $\Delta < U$  (região B) o sistema está no regime de transferência de carga (*charge transfer regime*). Agora, a estrutura eletrônica tem caráter misto *p-d* nas proximidades do nível de Fermi, como representado pictoricamente na Figura 2.7b. Nesse caso, elétrons são “pesados”, devido à baixa dispersão das bandas *d*, enquanto que buracos são “leves”, devido à maior dispersão das bandas *p*.

Desde o trabalho seminal de Zaanen-Sawatzky-Allen (J. Zaanen *et al.*, 1985), os óxidos de metais de transição foram classificados dentre os diversos regimes representados na Figura 2.6. De maneira geral, compostos de metais de transição leves (*early transition metals*), como titanatos e vanadatos, foram colocados dentro do regime de Mott-Hubbard ( $\Delta > U$ ), enquanto que compostos de metais de transição pesados (*late transition metals*), como niquelatos e cupratos, foram postos no regime de transferência de carga ( $\Delta < U$ ).

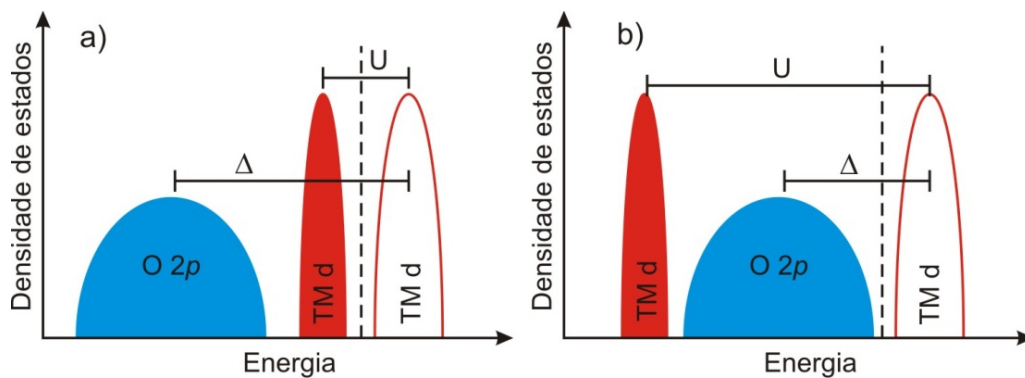


Figura 2.7: a) Regime de Mott-Hubbard:  $\Delta > U$  e dominância de estados do metal de transição nas proximidades do nível de Fermi. b) Regime de transferência de carga:  $\Delta < U$  e caráter misto *p-d* nas proximidades do nível de Fermi.

Os compostos de vanádio estudados nesta tese eram usualmente classificados no regime de Mott-Hubbard. No caso específico deste regime, as transições de mais baixa energia envolvem estados com caráter predominante do metal de transição. Assim, um modelo teórico que inclui apenas os estados do metal de transição seria suficiente, em primeira aproximação, para descrever a estrutura eletrônica nas proximidades do nível de Fermi. Esse é o caso, por exemplo, da *dynamical mean-field theory* (DMFT) (A. Georges *et al.*, 1996), baseada no modelo de Hubbard. Porém, evidências experimentais, incluindo as que serão apresentadas neste trabalho, indicam que tais compostos são mais bem classificados no regime de transferência de carga ou algo intermediário. Sendo assim, os estados de oxigênio não poderiam ser descartados na descrição da estrutura eletrônica destes sistemas.



### **3. COMPOSTOS**

Neste capítulo, são apresentadas as principais propriedades físicas dos compostos estudados. Além de propriedades estruturais, elétricas e magnéticas, mostram-se detalhes da estrutura eletrônica, juntamente com uma revisão bibliográfica dos principais trabalhos na área. Os resultados dos trabalhos apresentados neste capítulo servem como uma das motivações para esta tese.

### 3.1. PROPRIEDADES FÍSICAS

#### 3.1.1. Propriedades estruturais

Os compostos estudados neste trabalho são os óxidos de vanádio:  $\text{RVO}_3$  ( $\text{R} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Y}$ ). Sua estrutura cristalográfica é representada na Figura 3.1. Nesta estrutura, denominada perovskita, os íons de vanádio estão cercados por octaedros formados por íons de oxigênio. Por sua vez, estes octaedros são unidos pelos vértices, enquanto que os íons de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , ou  $\text{Y}^{3+}$  estão localizados nos espaços vazios entre os octaedros.

Propriedades Estruturais  $\text{RVO}_3$  ( $\text{R} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Y}$ )

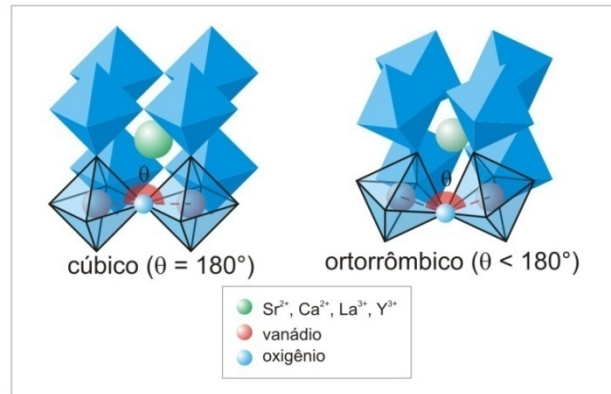


Figura 3.1: Estrutura cristalográfica dos compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ , e  $\text{YVO}_3$ . A estrutura denominada perovskita pode ser cúbica se o ângulo  $\text{V} - \text{O} - \text{V}$  for igual a  $180^\circ$  ou ortorrômbica se o ângulo for menor que  $180^\circ$ .

A orientação relativa dos diferentes octaedros é geralmente determinada pelo raio iônico do elemento  $\text{R}$ . Esta mudança no raio iônico pode induzir uma distorção cristalográfica, que é governada pelo fator de tolerância  $f$ :

$$f = \frac{r_R + r_O}{\sqrt{2}(r_V + r_O)} \quad [3.1]$$

em que  $r_R$  representa o raio iônico de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , ou  $\text{Y}^{3+}$ ,  $r_V$  representa o raio iônico do vanádio e  $r_O$  representa o raio iônico do oxigênio.

Quando  $f \sim 1$  a estrutura é cúbica (do tipo  $\text{CaTiO}_3$ ) e o ângulo entre os íons  $\text{V} - \text{O} - \text{V}$  é  $\theta = 180^\circ$  (Figura 3.1). Na medida em que  $r_R$  decresce, o fator de tolerância diminui,

induzindo uma distorção cristalográfica. Os octaedros inclinam-se relativamente, transformando a estrutura em ortorrômbica (do tipo  $\text{GdFeO}_3$ ). Nessa estrutura, o ângulo de ligação V – O – V é menor que  $180^\circ$  (Figura 3.1). De fato, este ângulo e o fator de tolerância variam linearmente (M. Marezio *et al.*, 1970) para uma mesma classe de compostos  $\text{RMO}_3$ , como mostrado na Figura 3.2. O composto  $\text{SrVO}_3$  apresenta uma estrutura perovskita cúbica e  $\theta = 180^\circ$ . Os demais sistemas têm uma estrutura perovskita ortorrômbica e o ângulo  $\theta$  decresce para  $160^\circ$ ,  $158^\circ$ , e  $144^\circ$  em  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ , e  $\text{YVO}_3$ , respectivamente.

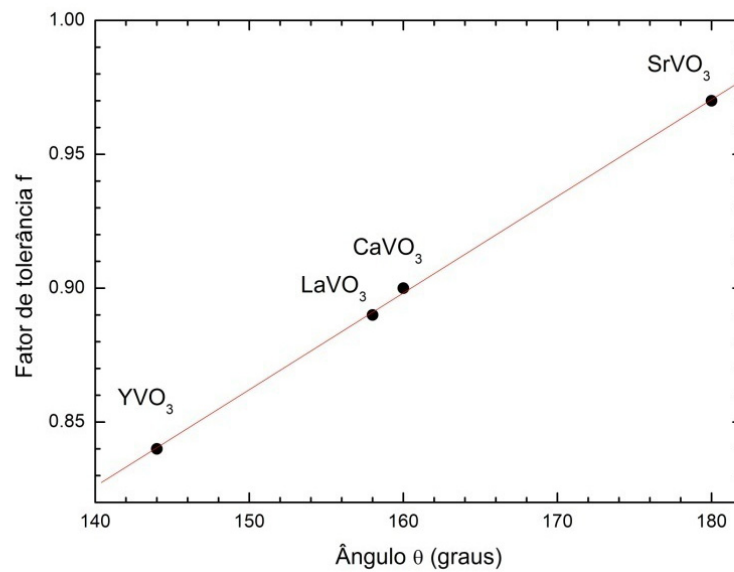


Figura 3.2: Dependência do fator de tolerância e ângulo de ligação V – O – V para os compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$ . O material  $\text{SrVO}_3$  apresenta um fator de tolerância próximo a um e, consequentemente, uma estrutura perovskita cúbica. Os demais compostos têm um fator de tolerância baixo e, logo, uma estrutura ortorrômbica.

### 3.1.2. Propriedades elétricas e magnéticas

A curva de resistividade em função da temperatura para os compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ , e  $\text{YVO}_3$  é apresentada na Figura 3.3. As distintas curvas mostram como essa propriedade física é modificada pela substituição química. Os materiais  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresentam uma resistividade baixa e que decresce com a diminuição da temperatura. Esse comportamento é característico de um sistema metálico. De fato, toda a série  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  apresenta um caráter metálico, apresentando apenas uma leve mudança na massa efetiva  $m^*$  (I. H. Inoue *et al.*, 1998).

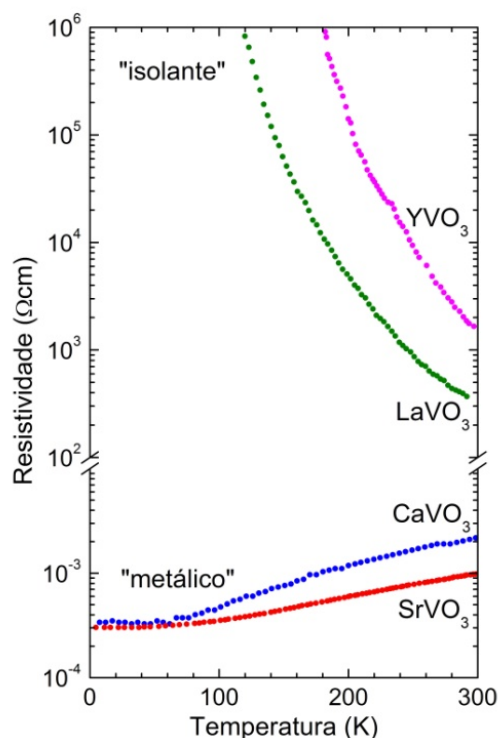


Figura 3.3: Curva de resistividade em função da temperatura para os compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ , e  $\text{YVO}_3$ . Enquanto os materiais  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresentam um caráter metálico, os sistemas  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  têm um caráter isolante.

Por outro lado, os sistemas  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  apresentam uma resistividade alta que aumenta com o decréscimo da temperatura. Esse comportamento é característico de um sistema isolante. De fato, o espectro de condutividade óptica destes compostos mostra um *band gap* de aproximadamente 1,3 e 1,1 eV para  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ , respectivamente (M. Kasuya *et al.*, 1993). A transição de fase metal-isolante na série de compostos  $\text{SrVO}_3 - \text{CaVO}_3 - \text{LaVO}_3 - \text{YVO}_3$  ocorre entre os compostos  $\text{CaVO}_3$  e  $\text{LaVO}_3$ . Mais especificamente, na série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ , ocorre para uma concentração crítica de  $x_C \sim 0,26$  (H. C. Nguyen e J. B. Goodenough, 1995).

A Figura 3.4 mostra as curvas de susceptibilidade em função da temperatura para os compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ , e  $\text{YVO}_3$ . Novamente, a substituição química implica em uma mudança nessa propriedade física. Os compostos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresentam paramagnetismo de Pauli. Ao contrário do paramagnetismo de Curie, em que os momentos magnéticos são localizados e estão aleatoriamente orientados devido à agitação térmica, no paramagnetismo de Pauli os momentos magnéticos são delocalizados e o campo externo induz uma mudança da ocupação dos spins de elétrons. No paramagnetismo de Curie a

susceptibilidade magnética é relativamente grande e apresenta uma dependência com a temperatura proporcional a  $1/T$ . Por outro lado, o paramagnetismo de Pauli apresenta uma resposta magnética relativamente fraca e não possui dependência com a temperatura. O pequeno aumento na susceptibilidade próximo a 0 K para  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  é causado por flutuações quânticas de spin que são dominantes nessa região de temperatura.

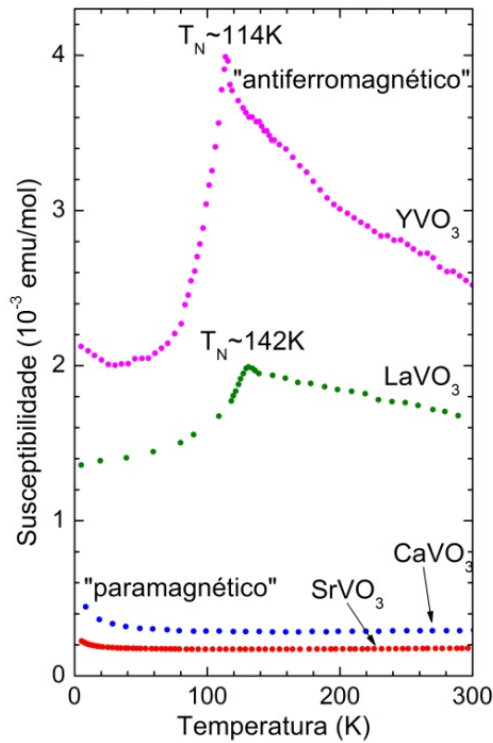


Figura 3.4: Curva de susceptibilidade em função da temperatura para os compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ , e  $\text{YVO}_3$ . Os compostos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  têm caráter paramagnético de Pauli, enquanto que  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  apresentam caráter antiferromagnético.

Os compostos  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  apresentam antiferromagnetismo com temperatura crítica de alinhamento dos spins (temperatura de Néel) de 142 K e 114 K, respectivamente. O antiferromagnetismo é característico de óxidos de metais de transição isolantes, que apresentam elétrons localizados. A orientação anti-paralela dos spins dos elétrons localizados nos metais de transição é determinada pela interação de super-troca (*superexchange*) através dos estados de oxigênio. Abaixo da temperatura de Néel, ambos compostos têm um comportamento magnético complicado, apresentando várias transições de ordenamento de spin, acompanhadas também por mudanças no ordenamento orbital (P. Bordet *et al.*, 1993; Y. Ren *et al.*, 1998).

## 3.2. ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESPECTROSCOPIA

### 3.2.1. Controle de largura de banda vs. controle de preenchimento de banda

A Tabela 3.1 resume as propriedades principais que definem o tipo de controle de banda existente entre cada composto aqui estudado.

TABELA 3.1: Propriedades principais dos compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ .

Composto	Estrutura cristalográfica	Valência nominal	Propriedade elétrica	Propriedade magnética
$\text{SrVO}_3$	Cúbica ( $\theta = 180^\circ$ )	$\text{V}^{4+} (3d^1)$	Metálico	Paramagnético
$\text{CaVO}_3$	Ortorrômbica ( $\theta = 160^\circ$ )	$\text{V}^{4+} (3d^1)$	Metálico	Paramagnético
$\text{LaVO}_3$	Ortorrômbica ( $\theta = 158^\circ$ )	$\text{V}^{3+} (3d^2)$	Isolante	Antiferromagnético ( $T_N \sim 142 \text{ K}$ )
$\text{YVO}_3$	Ortorrômbica ( $\theta = 144^\circ$ )	$\text{V}^{3+} (3d^2)$	Isolante	Antiferromagnético ( $T_N \sim 114 \text{ K}$ )

Os íons de vanádio nos compostos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  possuem a mesma valência nominal  $\text{V}^{4+} (3d^1)$ . Porém, a substituição de  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$  induz uma distorção cristalográfica e reduz o ângulo de ligação  $\text{V} - \text{O} - \text{V}$  de  $\theta = 180^\circ$  para  $\theta = 160^\circ$ . Por sua vez, o ângulo  $\theta$  afeta o *hopping* efetivo dos elétrons, o qual está diretamente relacionado com a largura de banda. Desta forma, **há um controle de largura de banda entre  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$** . Contudo, a distorção não é suficientemente grande para produzir uma transição de fase metal-isolante (Y. Okimoto *et al.*, 1995).

A substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$  modifica a valência nominal do íon de vanádio de  $\text{V}^{4+} (3d^1)$  em  $\text{CaVO}_3$ , para  $\text{V}^{3+} (3d^2)$  em  $\text{LaVO}_3$ . Por outro lado, a substituição quase não modifica o ângulo  $\theta$ . Assim, **existe um controle de preenchimento de banda entre  $\text{CaVO}_3$  e  $\text{LaVO}_3$** . Neste caso, as mudanças provocadas pela substituição são suficientes para provocar a transição de fase metal-isolante.

Finalmente, a substituição de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Y}^{3+}$  mantém a valência do íon de vanádio  $\text{V}^{3+}$  ( $3d^2$ ), porém volta a reduzir o ângulo  $\theta$ . Desta forma, **há novamente um controle de largura de banda entre  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$** . Agora, o controle se dá entre dois compostos isolantes.

### 3.2.2. Histórico

Dentre as principais técnicas experimentais utilizadas para se estudar sistemas fortemente correlacionados está a espectroscopia de fotoemissão (PES). Esta técnica reflete os estados ocupados, de valência ou de nível interno, dos sistemas estudados. Em 1992, Fujimori e colaboradores (A. Fujimori *et al.*, 1992) estudaram a região de banda de valência de uma série de TMO's com valência determinada pela configuração  $d^1$  por meio da fotoemissão. Seus resultados, mostrados na Figura 3.5, apresentam duas estruturas distintas: uma mais próxima ao nível de Fermi (zero de energia), que foi denominada de pico coerente; e outra em aproximadamente 1,5 eV, a qual se chamou pico incoerente.

O composto  $\text{YTiO}_3$  é um isolante e, como visto no Capítulo 2, apresenta a *lower Hubbard band* (LHB) em sua estrutura eletrônica ocupada (A. Georges *et al.*, 1996). Logo, para os outros sistemas, que são metálicos, a estrutura em  $\sim 1,5$  eV foi atribuída à remanescência da LHB. A figura também mostra a contribuição da banda  $d$  dos metais de transição obtida por cálculos de estrutura de banda (linha cheia). Ela aparece na mesma posição que o pico coerente e, além disso, concorda com o espectro de  $\text{ReO}_3$ , o qual é um metal que apresenta pouca correlação eletrônica. Por esse motivo, Fujimori atribuiu o pico coerente à banda  $d$  renormalizada.

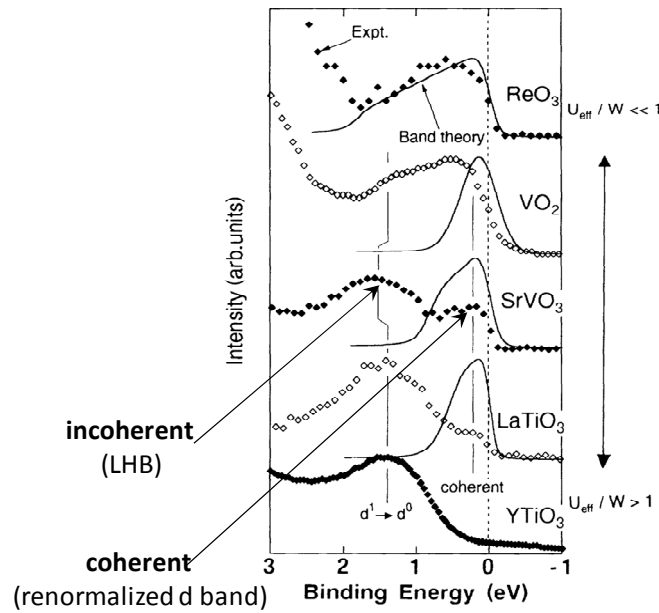


Figura 3.5: Espectro de fotoemissão da região de banda de valência de uma série de TMO's  $d^1$ , retirado de A. Fujimori *et al.*, 1992. O espectro apresenta duas estruturas denominadas picos coerente e incoerente. O pico coerente é atribuído à banda  $d$  renormalizada, enquanto que o pico incoerente é relacionado com a remanescência da *lower Hubbard band*.

Além das atribuições apresentadas, nota-se também uma evolução dos picos coerente e incoerente em função da razão  $U/W$  entre a correlação eletrônica ( $U$ ) e a largura de banda ( $W$ ). De maneira geral, à medida que esta razão se torna maior, há uma transferência de peso espectral do pico coerente ao pico incoerente. Além disso, em algum ponto, esta razão atinge um valor crítico no qual a estrutura coerente desaparece, e a transição de fase metal-isolante acontece. Logo, o pico coerente foi atribuído, também, ao caráter metálico do sistema.

Motivados por estas descobertas experimentais, vários modelos teóricos foram utilizados para tentar compreender as diferentes estruturas descobertas nos espectros. Em 1996, Georges e colaboradores implementaram um modelo conhecido como *dynamical mean-field theory* (DMFT) (A. Georges *et al.*, 1996). Neste método, uma impureza correlacionada, que representa o estado do metal de transição, é embebida em um meio efetivo, como representado pictoricamente na Figura 3.6. Por sua vez, este meio efetivo é o resultado do mapeamento de um modelo periódico, tal como o modelo de Hubbard. O objetivo final do modelo é resolver auto-consistentemente o problema impureza + meio efetivo.



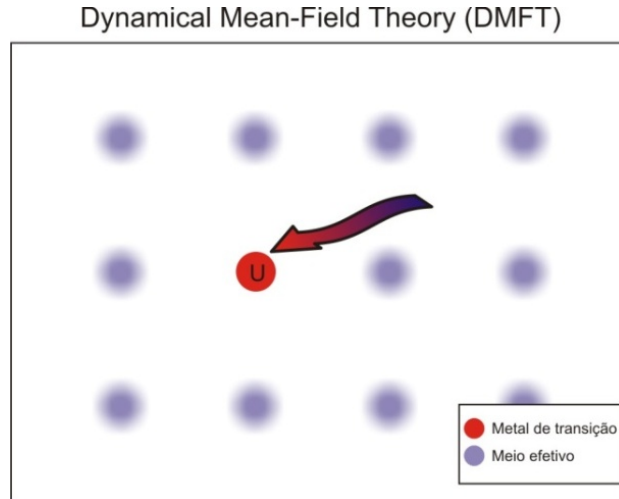


Figura 3.6: Representação esquemática da *dynamical mean-field theory*. O objetivo deste método é resolver auto-consistentemente o problema de uma impureza embebida em um meio efetivo.

Um resultado padrão de DMFT é apresentado na Figura 3.7a. Ela apresenta diferentes espectros em função da razão  $U/W$  ( $U$  é a correlação eletrônica e  $W$  é a largura de banda). Para valores altos dessa razão obtém-se um caráter isolante com peso espectral formado por duas estruturas, a *lower Hubbard band* (LHB) e a *upper Hubbard band* (UHB), separadas por um *gap*. Na medida em que a razão diminui, uma estrutura aparece no nível de Fermi, a qual é reconhecida como o pico de quasi-partícula. Esta estrutura está relacionada com um estado ressonante no nível de Fermi e dá o caráter metálico ao sistema.

A Figura 3.7b apresenta os espectros experimental (painel superior) e calculado a partir da DMFT (painel inferior) para a série de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ . O espectro experimental apresentava as já conhecidas estruturas coerente e incoerente, as quais sofriam uma transferência de peso espectral em função da substituição química. A partir dos resultados da DMFT, utilizados para reproduzir o espectro dessa série, a estrutura coerente foi atribuída ao pico de quasi-partícula, enquanto que a estrutura incoerente foi atribuída à remanescência da *lower Hubbard band*. Além disso, a mudança na intensidade relativa destas estruturas estaria relacionada com a mudança na razão  $U/W$ , causada pela distorção cristalográfica.

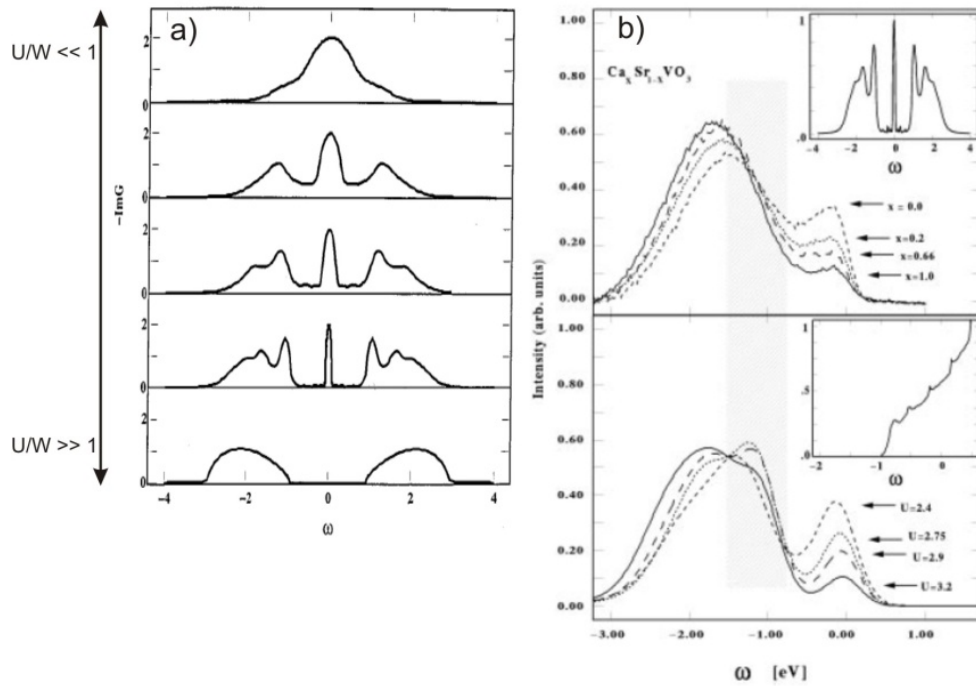


Figura 3.7: a) Espectros padrões de um cálculo de DMFT, retirados de A. Georges *et al.*, 1996, em função da razão  $U/W$ . Os espectros apresentam as sub-bandas LHB e UHB, assim como uma ressonância no nível de Fermi denominada pico de quasi-partícula. b) Espectro de fotoemissão experimental (painel superior) e calculado (painel inferior) para a série  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ . Assim, a estrutura coerente é relacionada ao pico de quasi-partícula, e a estrutura incoerente é atribuída à LHB.

Cálculos de modelo de cluster também conseguem reproduzir o espectro da série de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ . A Figura 3.8 mostra o espectro de fotoemissão experimental para diferentes valores de  $x$  (painel superior) e calculado para diferentes valores de hibridização  $T^*$  (painel inferior). Contudo, os resultados deste modelo indicam a presença importante de estados de O  $2p$  nessa região do espectro (R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2006b). Contrário ao pressuposto da DMFT, uma das questões abordadas no presente trabalho é o fato de que os estados de oxigênio são fundamentais para a descrição da estrutura eletrônica destes sistemas.

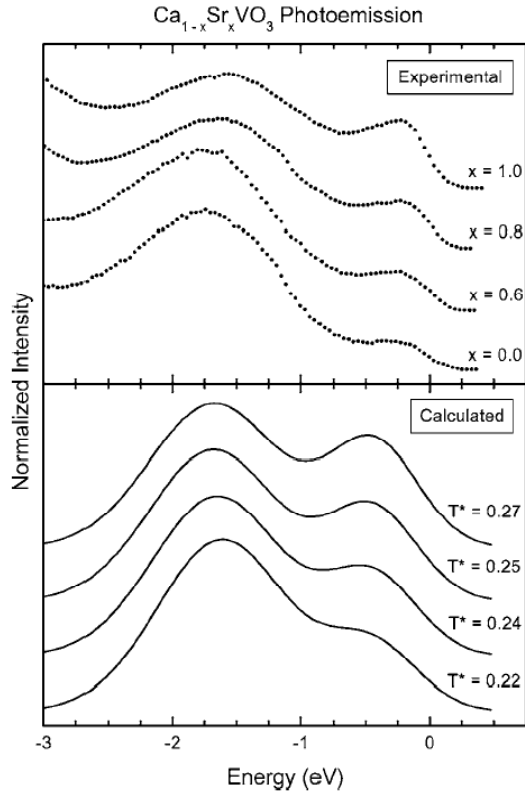


Figura 3.8: Espectro de fotoemissão experimental da série  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  para diferentes valores de  $x$  (painel superior) e calculado para diferentes valores de hibridização  $T^*$  (painel inferior) por meio de um modelo de cluster, retirado de R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2006.

A parte desocupada da estrutura eletrônica destes sistemas de Mott-Hubbard também foi estudada por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) e de fotoemissão inversa (IPES ou BIS – *bremsstrahlung isochromat spectroscopy*). O espectro de ambas as técnicas, mostra duas estruturas para o caso de um sistema metálico. A Figura 3.9 apresenta o espectro de XAS do nível O 1s comparado a cálculos de DMFT (I. A. Nekrasov *et al.*, 2005). Segundo os resultados de DMFT, essas estruturas estariam relacionadas com a parte desocupada do pico de quasi-partícula e a *upper Hubbard band*. Novamente, a mudança na intensidade relativa destas estruturas estaria relacionada com as mudanças causadas pela distorção cristalográfica.

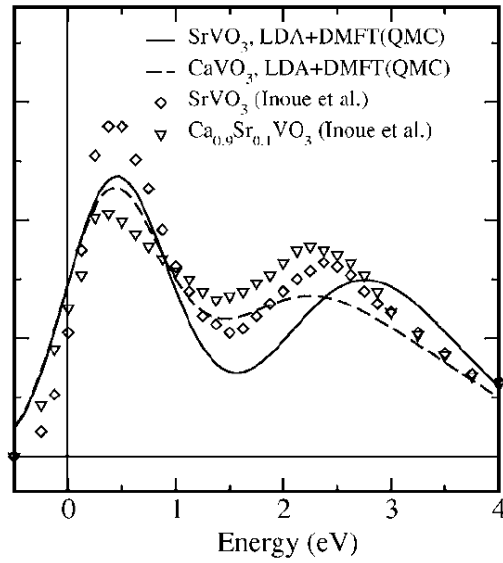


Figura 3.9: Espectro de absorção de raios-X do nível de O 1s comparado a cálculos de DMFT retirado de (I. A. Nekrasov *et al.*, 2005). As duas estruturas foram relacionadas com a parte desocupada do pico de quasi-partícula e a *upper Hubbard band*.

O espectro óptico destes sistemas também foi estudado. Estes espectros já forneceram informações importantes para sistemas como: supercondutores de alta temperatura crítica (E. Dagotto, 1994), óxidos com magnetorresistência colossal (J. M. D. Coey *et al.*, 1999), e sistemas de Mott Hubbard (M. Imada *et al.*, 1998).

O espectro de condutividade óptica é relacionado à transições eletrônicas entre estados da banda de valência e da banda de condução. Além disso, é normalmente descrito em termos da função de correlação corrente-corrente ou da convolução da densidade de estados (E. Dagotto, 1994). A condutividade óptica revelou um comportamento anômalo em supercondutores de alta temperatura crítica (S. Uchida *et al.*, 1991), a separação de troca em óxidos com magnetorresistência colossal (J. H. Jung *et al.*, 1997), e efeitos de correlação em sistemas de Mott Hubbard (M. J. Rozenberg *et al.*, 1995).

Por outro lado, os espectros ópticos de nível interno correspondem a transições eletrônicas entre estados de nível interno e a banda de condução. Em primeira aproximação, eles são relacionados com a parte desocupada da estrutura eletrônica. Como exemplo, o espectro de absorção de raios-X revelou a natureza dos estados dopados em supercondutores de alta temperatura crítica (C. T. Chen *et al.*, 1991), o estado de oxidação em materiais com magnetorresistência colossal (M. Abbate *et al.*, 1992), e as bandas 3d desocupadas em sistemas de Mott-Hubbard (I. H. Inoue *et al.*, 1994).

Usualmente, estes espectros são tratados separadamente pelas diferenças tanto nas técnicas experimentais quanto nos métodos teóricos. Porém, H. Pen e colaboradores (H. F. Pen *et al.*, 1999) mostraram que há uma relação entre estes dois métodos para a série de  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ , como apresentado na Figura 3.10. Além disso, outro trabalho mostrou que estes dois métodos podem ser descritos dentro de um mesmo modelo (R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2009b). Mais especificamente, esta correlação está na região de transferência de carga da condutividade óptica, o que só é evidenciado quando os estados de oxigênio são incluídos na descrição do sistema.

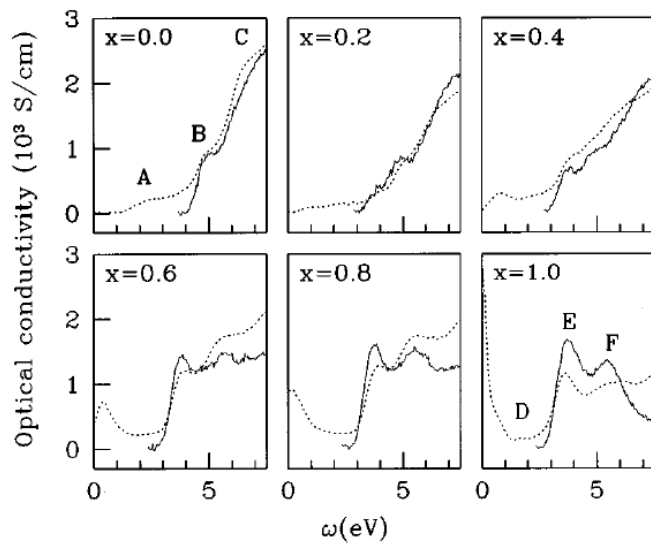


Figura 3.10: Espectro de XAS (linha cheia) e condutividade óptica (linha tracejada) para a série de  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ , retirado de (H. F. Pen *et al.*, 1999).

Anteriormente ao início dos trabalhos desta tese, os espectros destes sistemas de Mott-Hubbard eram interpretados da maneira descrita acima. Algumas discordâncias, que serão mostradas no decorrer desta tese, serviram de motivação para o presente estudo. Espera-se que os artigos publicados referentes a este trabalho (R.J.O. Mossaneck *et al.*, 2006b; 2007; 2008; 2009a; 2009b; 2010) tenham alguma contribuição em tentar elucidar a verdadeira origem física das estruturas presentes no espectro, assim como mostrar quais os ingredientes necessários a um modelo teórico para a descrição da estrutura eletrônica de tais compostos.

## 4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas nesta tese. Discutem-se o método de crescimento de amostras, assim como os principais aspectos dos processos de fotoemissão e absorção de raios-X, e as linhas de luz síncrotron (LNLS) utilizadas para a obtenção dos espectros experimentais.

Alguns aspectos da estrutura eletrônica de óxidos de metais de transição podem ser estudados usando técnicas como medições do calor específico, condutividade elétrica, e susceptibilidade magnética. Estas medidas fornecem informação sobre a massa efetiva  $m^*$  e a mobilidade dos portadores, assim como do seu momento magnético. Em muitas vezes, porém, existem questões que não podem ser resolvidas usando estas técnicas convencionais. O método experimental utilizado aqui é a espectroscopia de raios-X. Esta técnica é baseada no processo de interação entre radiação e matéria e, ao contrário dos métodos citados acima, dá informação direta sobre os estados eletrônicos dos sistemas estudados. Sendo assim, é uma ferramenta poderosa para a investigação da estrutura eletrônica. Além disso, as técnicas de fotoemissão e de absorção de raios-X são complementares, já que acessam a estrutura eletrônica ocupada e desocupada, respectivamente.

#### 4.1. AMOSTRAS

As amostras de  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  foram crescidas pelo grupo do prof. Hiroshi Eisaki. Elas são monocristais obtidos pelo método do *floating-zone*. Esta técnica de crescimento está representada na Figura 4.1. Este processo consiste em derreter uma pequena região de um cristal alongado e movê-la muito lentamente ao longo de seu eixo. Este método também é chamado de *zone refining*, pois é utilizado para remover impurezas em cristais já crescidos. Este refinamento baseia-se no baixo valor do coeficiente de segregação de muitas impurezas. Então, as impurezas contidas no cristal preferem permanecer na região derretida e são “varridas” durante o processo.

O processo de crescimento é realizado em vácuo da seguinte maneira: (i) amostras policristalinas dos compostos desejados são preparadas e colocadas em um suporte (*feed rod*, *feed rod holder*); (ii) o policristal é posto em contato com um pequeno pedaço de monocristal (*seed*, *seed holder*). (iii) uma pequena região do policristal próxima à semente é derretida (por radiação focada, bobina de indução, etc.); (iv) todo o aparato contendo a amostra é transladado de tal maneira a mover a região derretida; (v) para obter homogeneidade, os suportes do policristal e da semente são rodados em direções opostas.

Se feito de maneira correta, um monocristal resulta deste processo. Em princípio, a região derretida não colapsa devido à tensão superficial. Este fato limita o diâmetro máximo de operação do método de *floating-zone*, que é de aproximadamente 20 mm. Porém, outros métodos de estabilização podem aumentar este diâmetro máximo para até 150 mm.

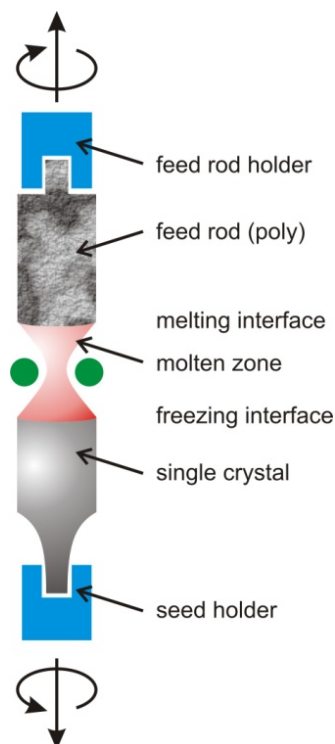


Figura 4.1: Método de crescimento de amostras por *floating-zone*. Uma pequena região de um cristal é derretida e movida ao longo deste, podendo resultar em um monocristal livre de impurezas.

As amostras utilizadas aqui têm forma cilíndrica com aproximadamente 5 ~ 10 mm de diâmetro. Sua estrutura cristalina e composição foram confirmadas por difração de pó e fotoemissão de raios-X, respectivamente. Um conjunto diferente de amostras foi utilizado para cada linha de luz. As amostras foram lixadas repetidamente com uma lixa de diamante para remover qualquer contaminação na superfície. A eliminação dessa contaminação foi confirmada pela ausência de picos espúrios no espectro de fotoemissão do nível de O 1s, assim como na região de alta energia da banda de valência na região O 2p (vide Capítulo 6).



## 4.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS-X

### 4.2.1. Técnica e processo

A técnica de fotoemissão (PES) é baseada no efeito fotoelétrico. Elétrons são ejetados do material estudado devido à absorção da energia de fótons incidentes. Para essa técnica, podem ser utilizadas fontes de luz convencionais ou ainda fontes de luz síncrotron, desde que monocromatizadas. Dependendo da energia do fóton utilizada pode-se distinguir a técnica como fotoemissão de raios-X duros (HXPS), de raios-X (XPS), de ultravioleta (UPS), etc. Finalmente, a técnica da fotoemissão pode apresentar usos mais específicos como fotoemissão ressonante (RPES) e fotoemissão com resolução angular (ARPES).

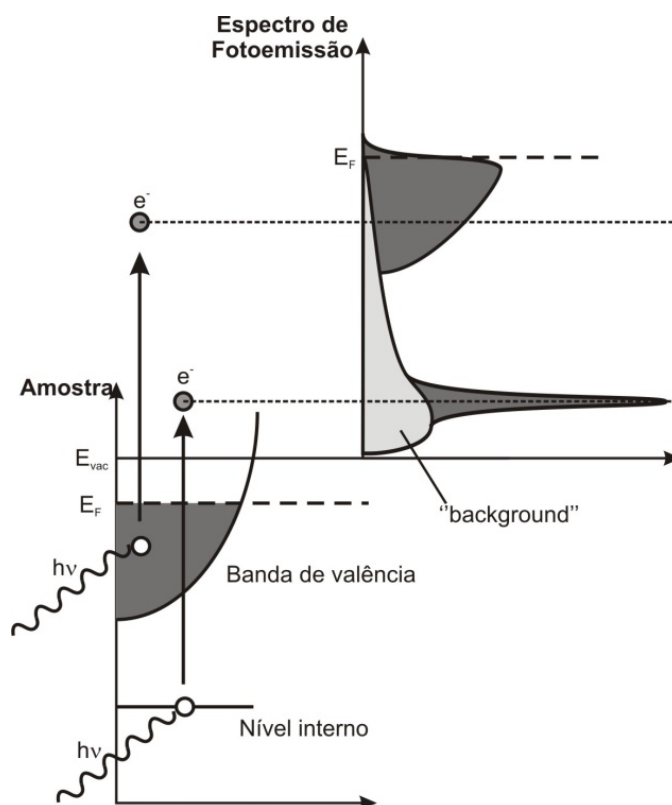


Figura 4.2: Diagrama de transições da técnica de espectroscopia de fotoemissão de banda de valência e de nível interno. Fótons de energia  $h\nu$  incidem sobre uma amostra e ejetam elétrons com origem tanto em níveis internos, quanto na banda de valência. Um espectro típico de PES apresenta a contagem do número de elétrons, em função da energia de ligação.

O processo da fotoemissão está representado esquematicamente na Figura 4.2. Fótons de energia  $h\nu$  incidem sobre uma amostra com estado de valência inicial representado pela configuração  $d^n$  e ejetam elétrons com origem tanto em níveis internos, quanto na banda de valência:

$$d^n + h\nu \rightarrow \begin{cases} \underline{c}d^n + e^- \\ d^{n-1} + e^- \end{cases} \quad [4.1]$$

Então, o estado final da fotoemissão possui  $N - 1$  elétrons ( $\underline{c}$  representa um buraco em um nível interno). Esta técnica consiste em contar o número de elétrons ejetados em função de sua energia cinética ( $KE$ ). Conhecida a energia do feixe de fótons incidente ( $h\nu$ ), pode-se saber o valor da energia de ligação ( $BE$ ) do fotoelétron:

$$BE = h\nu - KE - \phi_0 \quad [4.2]$$

em que  $\phi_0$  é a função trabalho do espectrômetro.

Desta forma, um espectro típico de PES apresenta a contagem do número de elétrons, ou da fotocorrente, em função da energia de ligação, como representado na Figura 4.2.

A probabilidade de transição entre os estados inicial e final pode ser calculada pela regra de ouro de Fermi, na aproximação de dipolo elétrico:

$$w \propto |\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad [4.3]$$

em que  $\psi_i$  ( $\psi_f$ ) é o vetor que representa o estado inicial (final),  $E_i$  ( $E_f$ ) é a energia do estado inicial (final), e  $\vec{r}$  é parte do operador de dipolo elétrico.

Na aproximação de uma partícula, as funções de onda dos estados inicial e final podem ser separadas. O estado inicial pode ser escrito como o produto do orbital  $\phi_{i,k}$ , do qual o elétron será retirado, e da função de onda dos elétrons restantes  $\psi_{i,R}(N - 1)$ :

$$|\psi_i(N)\rangle = |\phi_{i,k}\rangle |\psi_{i,R}(N-1)\rangle \quad [4.4]$$

Por outro lado, o estado final pode ser escrito como o produto da função do elétron fotoemitido  $\phi_{f,Ekin}$  e da função de onda dos  $N-1$  elétrons restantes  $\psi_{f,R}(N-1)$ :

$$|\psi_f(N)\rangle = |\phi_{f,Ekin}\rangle |\psi_{f,R}(N-1)\rangle \quad [4.5]$$

Assim, os elementos de matriz que dão origem à probabilidade de transição da PES envolvem um elemento de matriz de um elétron e uma integral de *overlap* de  $N-1$  elétrons:

$$\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,Ekin} | \vec{r} | \phi_{i,k} \rangle \langle \psi_{f,R}(N-1) | \psi_{i,R}(N-1) \rangle \quad [4.6]$$

Na aproximação de orbitais congelados, ou seja,  $\psi_{f,R}(N-1) \sim \psi_{i,R}(N-1)$ , a probabilidade de transição se reduz a um elemento de matriz de um elétron. Como consequência, a fotoemissão dá o valor à energia de ligação do orbital  $\phi_{i,k}$ , o que é normalmente conhecido como energia de ligação de Koopman (S. Hüfner, 1996). Além disso, essa aproximação indica que os  $N-1$  elétrons restantes no sistema não são afetados pela presença do buraco criado pela fotoemissão. Assumindo que isso seja verdade, o espectro de fotoemissão pode ser comparado ao estado fundamental de um cálculo de estrutura eletrônica. Por exemplo, o espectro da PES pode ser comparado à parte ocupada de um cálculo de estrutura de bandas.

Evidentemente, a aproximação descrita acima não é válida na maioria dos casos, já que os  $N-1$  elétrons restantes após o processo de fotoemissão tendem a se reajustar, fazendo com que as funções de onda inicial e final sejam diferentes. Suponha agora que o estado final com  $N-1$  elétrons tem  $m$  estados excitados com função de onda  $\psi_{f,R}^m(N-1)$ . Agora, os elementos de matriz que dão origem à probabilidade de transição da PES devem assumir todos estes  $m$  estados possíveis:

$$|\psi_f(N)\rangle = \sum_m |\phi_{f,Ekin}\rangle |\psi_{f,R}^m(N-1)\rangle \quad [4.7a]$$

$$\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,Ekin} | \vec{r} | \phi_{i,k} \rangle \sum_m c_m ; \quad c_m = \langle \psi_{f,R}^m(N-1) | \psi_{i,R}(N-1) \rangle \quad [4.7b]$$

Neste caso,  $|c_m|^2$  é a probabilidade que um elétron ejetado do orbital  $\phi_{i,k}$  leve o estado fundamental do sistema a um dos  $m$  estados excitados finais. Fica claro que, se a correlação eletrônica é forte o suficiente, vários  $c_m$ 's podem ser diferentes de zero, indicando que o processo de fotoemissão pode vir acompanhado de diversas contribuições (conhecidas como picos principais e satélites). Assim, a fotocorrente  $I$  detectada em um experimento de PES pode ser indicada como:

$$I \propto \sum_{i,f,k} |\langle \phi_{f,Ekin} | \vec{r} | \phi_{i,k} \rangle|^2 \sum_m |c_m|^2 \delta(E_{f,kin} + E_f^m(N-1) - E_i(N) - \hbar\omega) \quad [4.8]$$

A expressão acima indica que o espectro de fotoemissão é formado por uma coleção de linhas que representam tanto os diferentes orbitais excitados quanto as diferentes “reações” do sistema à ejeção do elétron (S. Hüfner, 1996). Nessa aproximação, o efeito do buraco criado pela fotoemissão deve ser considerado explicitamente. Dessa forma, o espectro de PES deve ser comparado ao peso espectral calculado a partir da transição entre um estado fundamental com  $N$  elétrons e um estado final com  $N - 1$  elétrons. Por exemplo, o espectro de banda de valência de PES pode ser comparado ao peso espectral entre o estado fundamental e o estado de remoção de um modelo de cluster.

Algumas peculiaridades da fotoemissão são evidenciadas em seu espectro e fazem com que este difira da estrutura eletrônica do estado fundamental. Por exemplo, como estes espectros são tomados a uma dada temperatura, o espectro é a convolução da estrutura eletrônica com uma função de distribuição de Fermi  $f(E) = 1/(\exp((E - \mu N)/kT) + 1)$ . Além disso, processos intrínsecos à fotoemissão, como o tempo de vida de estados eletrônicos excitados, e a própria resolução experimental, proporcionam um alargamento do espectro. Isto fica mais claro na região de níveis internos (vide Figura 4.2) que possuem pouca dispersão. Finalmente, processos inelásticos dão origem a um *background* na região de maior energia de ligação (menor energia cinética).

### 4.2.2. Linha SXS

As medidas de fotoemissão foram realizadas na linha SXS (*soft x-ray spectroscopy* – Figura 4.3) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas, Brasil). A fonte de luz síncrotron é um dipolo magnético D04A ( $4^\circ$ ). A linha de luz possui um monocromador de duplo-cristal equipado com um par de monocristais de InSb (111) (M. Abbate *et al.*, 1999). A linha também é equipada com um espelho focalizador toroidal. O tamanho do feixe que incide na amostra é de aproximadamente  $(2 \times 3) \text{ mm}^2$ . O analisador de energia de elétrons é um seletor hemisférico eletrostático da Perkin-Elmer. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e a pressão da câmara de amostras foi mantida na faixa de  $1 - 2 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ . A energia dos fótons incidentes foi ajustada para 1840 eV, o que representou uma resolução experimental de aproximadamente 0,4 eV. A profundidade de análise da fotoemissão para esta energia é de aproximadamente 20 Å (S. Hüfner, 1996). O nível de Fermi do analisador foi obtido utilizando-se uma amostra padrão de ouro. Foram obtidos espectros de *survey*, dos níveis internos de O 1s e V 2p, da banda de valência, e do nível de V 3d.

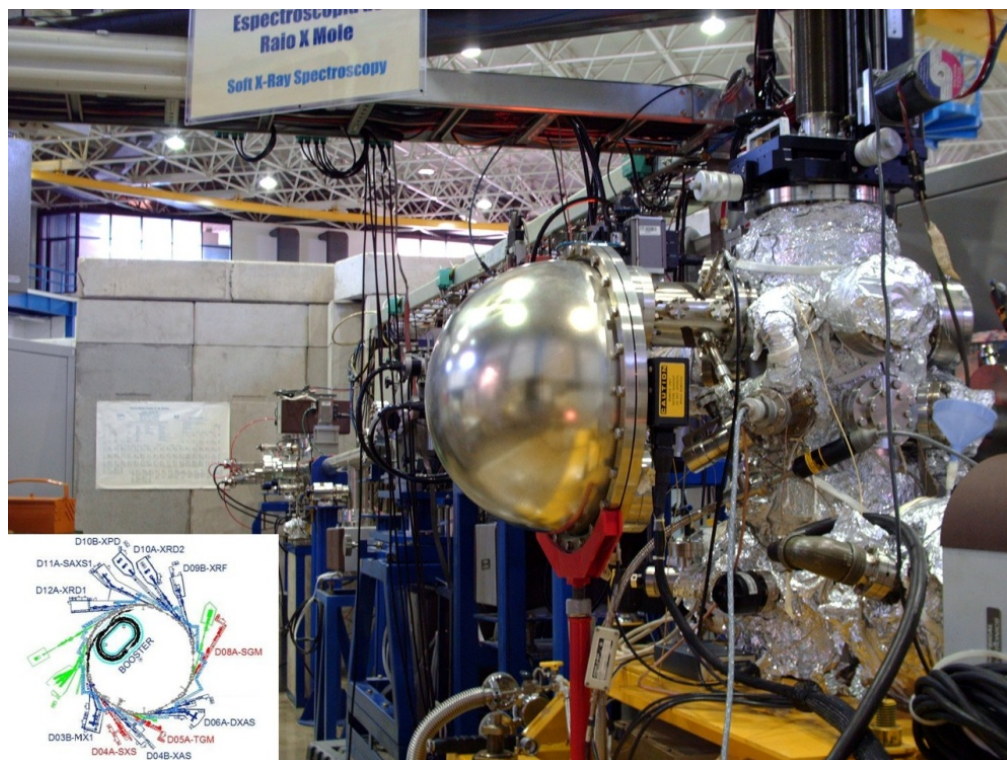


Figura 4.3: Linha SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil).

### 4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X

#### 4.3.1. Técnica e processo

A técnica de absorção de raios-X (XAS) consiste em incidir fótons de energia  $h\nu$  conhecida em uma amostra. Nesta técnica é necessário que a energia dos fótons seja variável. Assim, o principal meio para se conduzir tal experimento é através de fontes de luz síncrotron.

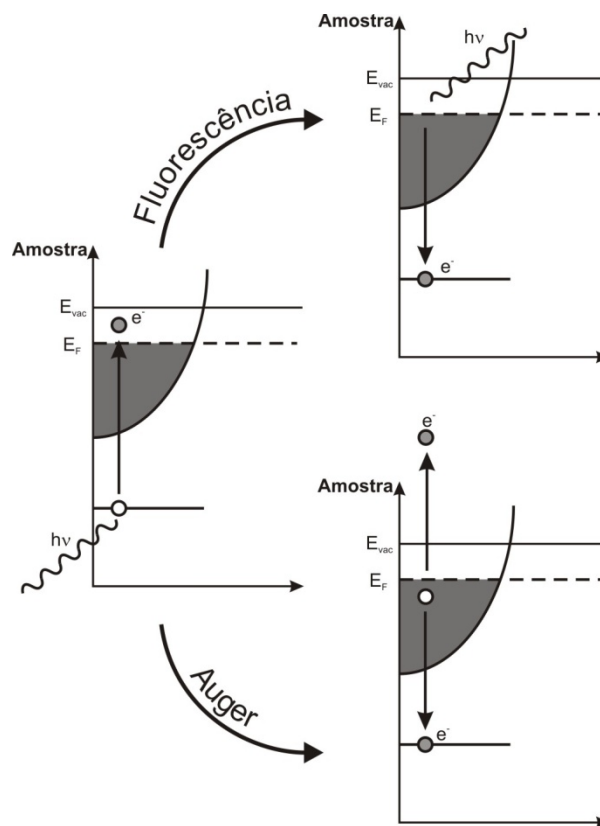


Figura 4.4: Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de absorção de raios-X.

Em certas energias do fóton incidente, a absorção da amostra aumenta drasticamente, dando origem a uma borda de absorção. Cada borda ocorre quando há energia suficiente para excitar um elétron de um nível interno até os primeiros estados desocupados. De maneira geral, após o átomo atingir esse estado excitado (Figura 4.4), o elétron pode decair produzindo um fóton (fluorescência), ou produzindo um elétron (Auger). Estes processos, dentro da aproximação de uma partícula, estão esquematizados na Figura 4.4. No mesmo espírito da Eq. 4.1, estas transições podem ser representadas por:

$$d^n + h\nu \rightarrow \underline{c}d^{n+1} \rightarrow \begin{cases} d^n + h\nu & (\text{fluorescência}) \\ d^{n-1} + e^- & (\text{Auger}) \end{cases} \quad [4.9]$$

Assim, um espectro típico de XAS apresenta a quantidade de fótons ou elétrons emitidos após o decaimento do estado excitado, em função da energia do fóton incidente. Esta quantidade, por sua vez, é proporcional à quantidade de estados desocupados disponíveis para a criação dos estados excitados. Desta forma, um espectro de XAS está relacionado com a parte desocupada da estrutura eletrônica.

A probabilidade de transição deste processo, dentro aproximação de dipolo elétrico, é descrita pela regra de ouro de Fermi:

$$w_{i \rightarrow f} \propto \sum_f |\langle \psi_f | \vec{A}(\vec{r}) \cdot \hat{\mathbb{P}} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad [4.10]$$

em que  $\psi_i$  ( $\psi_f$ ) é a função de onda do estado inicial (final),  $E_i$  ( $E_f$ ) é a energia do estado inicial (final),  $\vec{A}(\vec{r})$  é o potencial vetor eletromagnético, e  $\hat{\mathbb{P}}$  é o operador de momento que atua no elétron excitado.

Usualmente, separa-se a parte radial e angular das funções de onda. A expansão da parte angular em harmônicos esféricos dá origem às regras de seleção dipolares da XAS em que as transições permitidas devem satisfazer a relação  $\Delta J = \pm 1$  (ou  $\Delta L = \pm 1$  quando o acoplamento spin-órbita não é importante). Como exemplo, a absorção na borda de O 1s (V 2p) leva a estados desocupados de O 2p (V 3d).

Por outro lado, as funções de onda inicial ( $d^n$ , na Eq. 4.9) e final ( $\underline{c}d^{n+1}$ , na Eq. 4.9) fazem com que o processo de absorção seja dependente da interação entre o buraco de nível interno e os elétrons da banda de valência. Desta forma, a expansão da parte radial, a qual envolve este buraco, faz com que o espectro seja influenciado por estados localizados. De outra forma, a técnica de XAS é sensível ao ambiente químico ao redor do íon, selecionando estados finais que possuem uma simetria e um caráter bem definidos.

Há dois limites para a técnica de XAS que dependem da largura de banda dos estados finais e das interações intra-atômicas. No caso em que a largura de banda dos estados finais é dominante, os elementos de matriz da XAS não dependem fortemente dos diferentes estados finais. Ou seja, a interação do buraco no nível interno é fraca e perturba pouco o estado fundamental. Assim, nesse limite, o espectro de XAS pode ser comparado ao estado fundamental de um cálculo de estrutura eletrônica. Por exemplo, a borda de O 1s em óxidos de metais de transição é, em geral, comparada à densidade de estados desocupada de caráter O 2p de um cálculo de estrutura de bandas.

Por outro lado, se as interações entre o buraco de nível interno e os estados de valência são dominantes, deve-se levar em conta a transição para todos os possíveis estados finais. Agora, o espectro é dominado por efeitos de multipletos que são causados pelas interações de Coulomb e de troca. Então, neste limite, o espectro de XAS deve ser comparado a cálculos que incluam explicitamente estes efeitos de multipletos atômicos, como no caso da borda 2p de metais de transição.

#### 4.3.2. Linha SGM

As medidas de absorção de raios-X foram realizadas na linha SGM (*spherical-grating monochromator* – Figura 4.5) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas, Brasil). A fonte de luz síncrotron é um dipolo magnético D08A (4°). A luz branca do síncrotron é monocromatizada por uma grade esférica, que dá o nome à linha. A luz é focalizada através de elementos ópticos, que consistem de um conjunto de espelhos cilíndricos e toroidais, e por fendas de entrada e de saída. O tamanho do feixe que incide na amostra é de aproximadamente (0,5 x 0,5) mm<sup>2</sup>. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e a pressão da câmara de amostras foi mantida na faixa de 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-9</sup> mbar. O espectro é obtido através do método do *total electron yield*. Esta técnica coleta todos os elétrons que escapam da amostra e dá uma profundidade de análise de aproximadamente 40 Å (A. Erbil *et al.*, 1988; A. Krol *et al.*, 1990; B. L. Henke *et al.*, 1979). Foram utilizados fótons com energia entre 510 e 550 eV, resultando em uma resolução de aproximadamente 0,5 eV. Foram obtidos espectros de absorção dos níveis de O 1s (borda O K) e V 2p (bordas V L<sub>2,3</sub>).



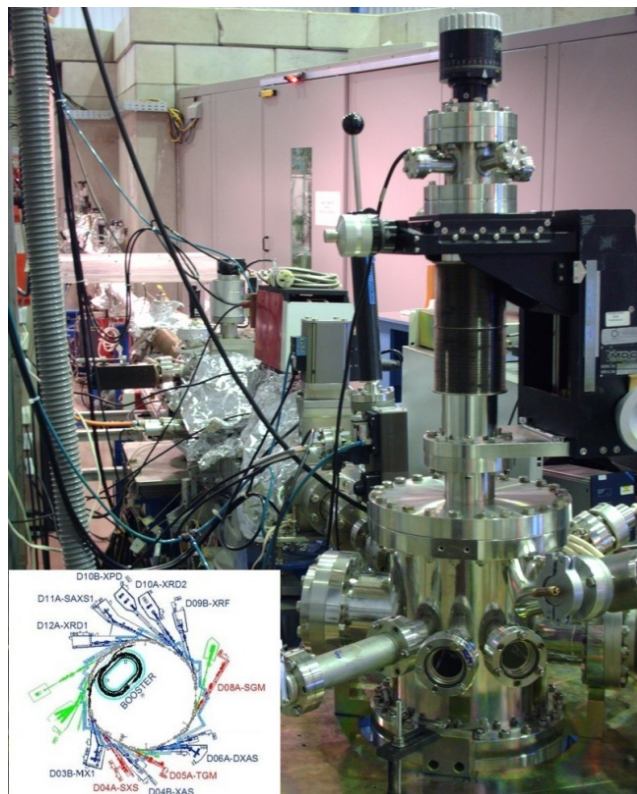


Figura 4.5: Linha SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil).

## 5. MÉTODOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os modelos teóricos utilizados para interpretar os resultados experimentais. Usualmente, modelos aplicados à espectroscopia são divididos em duas categorias:

**Cálculos de Primeiros Princípios** (*ab initio*), como os baseados em teoria do Funcional da Densidade (DFT), podem, *a priori*, modelar sistemas grandes sem nenhum parâmetro ajustável. Porém, não incluem de maneira correta os efeitos de correlação eletrônica para sistemas fortemente correlacionados, além de produzir bons resultados apenas para o estado fundamental, e não para estados excitados.

Por outro lado, **cálculos de Hamiltonianos-modelos**, como o modelo de impureza de Anderson, ou o modelo de cluster, são ideais para sistemas que apresentam correlação eletrônica e outros efeitos de muitos-corpos, além de descrever de maneira adequada estados excitados. Neste caso porém, há a necessidade da utilização de parâmetros ajustáveis, assim como existe limitação no tamanho dos sistemas estudados.

O modelo utilizado aqui é o modelo de cluster estendido. Ele inclui os efeitos de correlação eletrônica nos estados do metal de transição, além de considerar flutuações de carga efetivas fora do cluster. Além disso, os espectros de absorção da borda  $K$  do oxigênio foram comparados a cálculos de estrutura de banda, enquanto que a borda  $L_{2,3}$  de vanádio foi calculada com um programa que inclui efeitos de multipletos.

## 5.1. MODELO DE CLUSTER

### 5.1.1. Modelo de Cluster simples

O modelo utilizado envolve um cluster octaédrico de  $\text{VO}_6$ , como o da Figura 5.1. Ele considera as flutuações de carga entre estados do metal de transição e estados de oxigênio (ligante). O Hamiltoniano, em segunda quantização, é escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{intra} = & \sum_{i,\sigma} \epsilon_{i\sigma}^d \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} \epsilon_{i\sigma}^p \hat{p}_{i\sigma}^\dagger \hat{p}_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} T_i (\hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{p}_{i\sigma} + c.c.) + \\ & + \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} U_{ij} \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\sigma} \hat{d}_{j\sigma'}^\dagger \hat{d}_{j\sigma'} \end{aligned} \quad [5.1]$$

em que:  $\hat{d}_{i\sigma}^\dagger$  ( $\hat{p}_{i\sigma}$ ) cria (aniquila) um elétron  $d$  ( $p$ ) com energia  $\epsilon_{i\sigma}^d$  ( $\epsilon_{i\sigma}^p$ ), em um orbital  $i$  com spin  $\sigma$ .

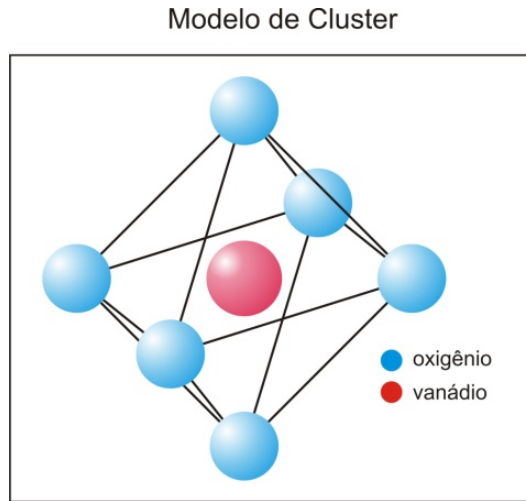


Figura 5.1: Cluster octaédrico de  $\text{VO}_6$  utilizado para os cálculos de um modelo de cluster.

Pela simetria octaédrica os  $(6 \text{ átomos}) \times (3 \text{ orbitais } p) = 18$  possíveis estados de oxigênio podem ser descritos como combinações lineares, resultando em seis diferentes simetrias:  $A_{1g}$ ,  $T_{1g}$ ,  $T_{2u}$ ,  $T_{1u}$ ,  $T_{2g}$ , e  $E_g$  (J. van Elp *et al.*, 1992). Assim, as somas de operadores  $\hat{p}$  em  $\hat{H}_{intra}$  envolvem estas combinações de orbitais, sendo adaptadas à simetria local. Além disso, por questões de simetria, apenas duas destas combinações se misturam com os estados

do metal de transição ( $T_{2g}$  e  $E_g$ ), as quais são consideradas na soma do termo  $T_i$ . Assim, a contribuição das demais simetrias dos estados de O 2p pode ser calculada separadamente (J. Van Elp *et al.*, 1992).

O cluster é resolvido utilizando-se o método de interação de configurações (CI – *configuration interaction*) (G. van der Laan *et al.*, 1981; A. Fujimori e F. Minami, 1984). A função de onda do estado fundamental (GS – *ground state*) é expandida em configurações além da primeira aproximação iônica:

$$|\psi_{GS}^N\rangle = \alpha_1|d^n\rangle + \alpha_2|d^{n+1}\underline{L}\rangle + \alpha_3|d^{n+2}\underline{\underline{L}}^2\rangle + \dots \quad [5.2]$$

em que  $\underline{L}$  denota um buraco na banda de O 2p.

Os principais parâmetros do modelo são (A. E. Bocquet *et al.*, 1996): (i) a energia de repulsão Coulombiana  $U$ ; (ii) a energia de transferência de carga (*charge-transfer energy*)  $\Delta$ , necessária para se transferir um elétron do orbital de O 2p para um orbital de V 3d; e (iii) o elemento de matriz de hibridização entre os elétrons de V 3d e de O 2p  $T_i$ , os quais são definidos por:

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2 E(d^n) \quad [5.3]$$

$$\Delta = E(d^{n+1}\underline{L}) - E(d^n) = \epsilon^d - \epsilon^p + U \quad [5.4]$$

$$T_i = \frac{1}{\sqrt{N_i - n}} \langle d_i^n | \hat{H}_{intra} | d_i^{n+1}\underline{L}_i \rangle \quad [5.5]$$

em que  $E(\xi)$  é a energia da configuração  $\xi$ ,  $\epsilon^d$   $\epsilon^p$  são os parâmetros que aparecem na Eq. 5.1 e  $N_i$  é o número total de elétrons possíveis no orbital  $i$ .

Como dito anteriormente, apenas as simetrias  $T_{2g}$  e  $E_g$  interagem com os orbitais do metal de transição. Esta interação é definida pela hibridização  $T_i$ , que é denominada de  $T_\sigma$  para a simetria  $E_g$ , e  $T_\pi$  para a simetria  $T_{2g}$ :

$$T_i = T_\sigma = \sqrt{3} \, pd\sigma \quad [5.6a]$$

$$T_i = T_\pi = 2 \, pd\pi \quad [5.6b]$$

$$T_\sigma \cong -2T_\pi \quad [5.6c]$$

em que os termos  $pd\sigma$  e  $pd\pi$  são as integrais de Slater-Koster (J. C. Slater e G. F. Koster, 1954), representando as integrais de interação entre dois orbitais (um do tipo  $p$  e outro do tipo  $d$ ) através de ligações do tipo  $\sigma$  e  $\pi$ , respectivamente.

Além disso, utiliza-se um potencial de atração  $Q$ , para os cálculos de nível interno, entre o buraco de fotoionização e os elétrons  $3d$  (A. E. Bocquet *et al.*, 1996):

$$Q = \frac{U}{0,83} \quad [5.7]$$

em que a constante de proporcionalidade foi obtida empiricamente (A. E. Bocquet *et al.*, 1996).

Cada configuração  $d^{n+k} \underline{L}^k$ ,  $k = 0, 1, \dots$  é separada em diferentes termos por efeitos de multipletto. Esses efeitos são determinados pelos seguintes parâmetros: o campo cristalino  $10 Dq$  (separação entre os orbitais  $T_{2g}$  e  $E_g$ ); a integral de transferência  $T_p = pp\pi - pp\sigma$  (largura da banda de O  $2p$ ); e a integral intra-atômica de troca  $J$  (separação entre spins majoritário e minoritário) (R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, 2006a).

Além do estado fundamental (GS), os estados de remoção (RS – *removal state*), de adição (AS – *addition state*), e de nível interno (CS – *core state*) são obtidos a partir do estado fundamental removendo-se um elétron de valência, adicionando-se um elétron de condução, ou removendo-se um elétron de caroço, respectivamente.

O Hamiltoniano nas diferentes bases de estados (GS, RS, AS, CS) é resolvido por diagonalização exata, e o peso espectral  $A(\omega)$  é obtido dentro da aproximação súbita (*sudden approximation*).

$$A(\omega) = \sum_i |\langle \psi_i^{final} | \hat{O} | \psi_{GS}^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_i^{final} + E_{GS}^N) \quad [5.8]$$

em que  $\hat{O}$  é o operador de transição.

Desta forma, os estados de remoção, de nível interno e de adição calculados podem ser comparados com espectros experimentais de fotoemissão de banda de valência, de fotoemissão de nível interno e de absorção de raios-X, respectivamente.

O Apêndice A.1 apresenta um exemplo de modelo de cluster, mostrando explicitamente os elementos de matriz, assim como o uso da aproximação súbita para o cálculo do peso espectral. Refira-se a esta seção para uma descrição mais detalhada.

### 5.1.2. Modelo de Cluster Estendido

O modelo de cluster simples não é suficiente para descrever a estrutura eletrônica de sistemas metálicos à baixas energias (A. Bocquet *et al.*, 1995). Por isso, o modelo de cluster foi estendido para incluir, além das flutuações com origem no oxigênio, flutuações de carga vindas de fora do cluster. Assim, o Hamiltoniano a ser resolvido consiste de duas partes: uma parte intra-cluster, explicada na seção 5.1.1, e uma parte inter-cluster, que será apresentada aqui.

$$\hat{H} = \hat{H}_{intra} + \hat{H}_{inter} \quad [5.9]$$

Para cada fase, metálica ou isolante, foram considerados diferentes contribuições inter-cluster para  $\hat{H}_{inter}$ , consistindo de diferentes tipos de blindagem não-local.

### 5.1.2.1. Blindagem não-local coerente (fase metálica)

Para o caso metálico, o cluster usual ( $\text{VO}_6$ ) foi embebido em um meio efetivo. Este meio é representado pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{inter}^{met} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_{i\sigma}^C \hat{C}_{i\sigma}^\dagger \hat{C}_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} T_i^* (\hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{C}_{i\sigma} + c.c.) \quad [5.10]$$

em que  $\hat{C}_{i\sigma}^\dagger$  ( $\hat{C}_{i\sigma}$ ) cria (aniquila) um elétron no meio efetivo com energia  $\epsilon_{i\sigma}^C$ , em um orbital  $i$  com spin  $\sigma$ .

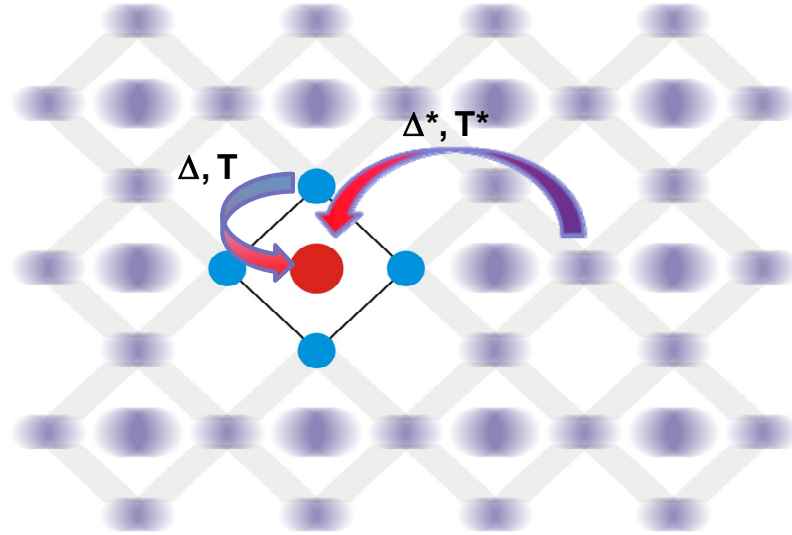


Figura 5.2: Cluster octaédrico embebido em um meio efetivo. As flutuações de carga consideradas no modelo de cluster estendido (caso metálico) envolvem as contribuições do oxigênio (azul) e do banho de elétrons coerentes (violeta).

A Figura 5.2 mostra o octaedro cercado por este meio efetivo e as diferentes flutuações de carga consideradas. O meio efetivo atua como um banho de elétrons, cuja contribuição é interpretada como uma flutuação de carga com origem na banda metálica no nível de Fermi. Esta flutuação tem caráter coerente e delocalizado e tem uma hibridização efetiva com os estados do metal de transição definida por  $T^*$ . A nova energia de transferência de carga efetiva  $\Delta^*$  é definida por (M. Taguchi *et al.*, 2005a; A. E. Bocquet *et al.*, 1995):

$$\Delta^* = \epsilon^d - \epsilon^c + U \quad [5.11]$$

em que  $\epsilon^d$ ,  $\epsilon^c$ , e  $U$  são os parâmetros definidos nas Eqs. 5.1 e 5.10.

Agora, o estado fundamental, e consequentemente os demais estados, têm incluídos na sua expansão configurações com contribuição não-local:

$$|\psi_{GS}^N\rangle = \alpha_1|d^n\rangle + \alpha_2|d^{n+1}\underline{L}\rangle + \alpha_3|d^{n+1}\underline{C}\rangle + \alpha_4|d^{n+2}\underline{L}^2\rangle + \alpha_5|d^{n+2}\underline{LC}\rangle + \dots \quad [5.12]$$

em que  $\underline{C}$  denota um buraco na banda coerente.

O presente modelo é bem estabelecido e já foi utilizado no estudo de níveis internos de vários sistemas: manganitas que apresentam magneto-resistência colossal (K. Horiba *et al.*, 2004), e cupratos que apresentam supercondutividade de alta temperatura (M. Taguchi *et al.*, 2005b). De fato, o tratamento aqui utilizado é de alguma forma similar ao da DMFT, com a adição dos estados  $2p$  do oxigênio. Já foi mostrado também que um modelo  $p-d$  periódico pode ser mapeado em um cluster envolvido por um meio efetivo (P. Lombardo *et al.*, 1996). Além disso, um trabalho na aproximação de cluster variacional mostra que a teoria de *cluster perturbation* (D. Sénéchal *et al.*, 2000) e a *dynamical mean-field theory* celular (Y. Z. Zhang e M. Imada, 2007) são casos limites de um método mais geral em que se pode substituir o banho resolvido autoconsistentemente da DMFT, por um estado ligado ao cluster, cuja energia de transferência tende a zero e cujo parâmetro de *hopping* é aproximadamente um terço da hibridização usada dentro do cluster (M. Potthoff *et al.*, 2003). Este estado ligado, é, de alguma forma, representado aqui pela contribuição do meio efetivo.



### 5.1.2.2. Blindagem não-local de Mott-Hubbard (fase isolante)

Para o caso isolante, as flutuações de carga metálicas, que custam pouca energia, são suprimidas. Dessa forma, a contribuição não-local coerente é substituída pela blindagem não-local de Mott-Hubbard. Esta nova contribuição não-local é representada pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{inter}^{ins} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_{i\sigma}^D \hat{D}_{i\sigma}^\dagger \hat{D}_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} T'_i (\hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{D}_{i\sigma} + c.c.) \quad [5.13]$$

em que  $\hat{D}_{i\sigma}^\dagger$  ( $\hat{D}_{i\sigma}$ ) cria (aniquila) um elétron não-local com energia  $\epsilon_{i\sigma}^D$ , em um orbital  $i$  com spin  $\sigma$ .

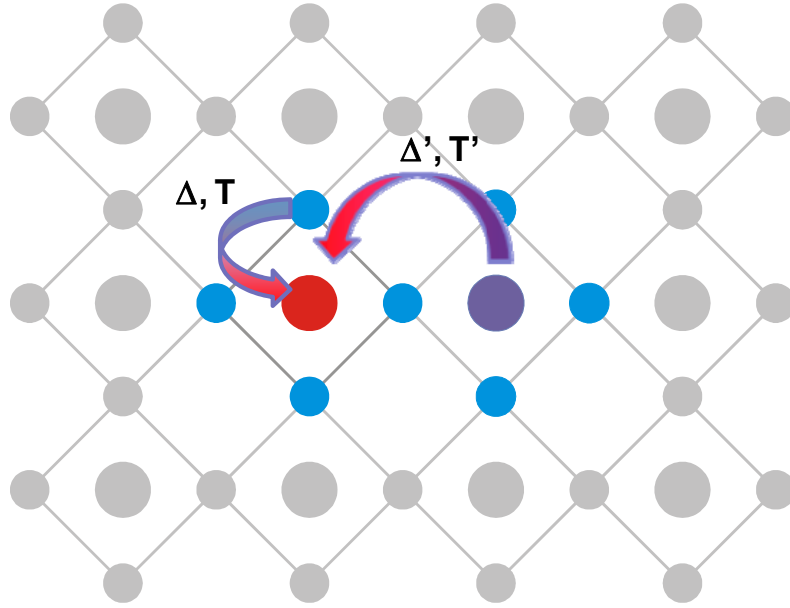


Figura 5.3: Flutuações de carga consideradas no modelo de cluster efetivo (caso isolante). A contribuição metálica (cinza) é suprimida nessa fase. Agora, contribuem as flutuações do oxigênio (azul) e do íon de vanádio vizinho (violeta).

Esta nova contribuição tem sua flutuação de carga originada no íon de vanádio vizinho ao cluster, como representado na Figura 5.3. Esta transferência de carga tem uma hibridização  $T'$  e uma energia de transferência  $\Delta'$ , que é definida por (M. A. van Veenendaal e G. A. Sawatzky, 1993; K. Okada e A. Kotani, 1995):

$$\Delta' = \epsilon^d - \epsilon^D + U = U \quad [5.14]$$

em que  $\epsilon^d$ ,  $\epsilon^D$ , e  $U$  são os parâmetros definidos nas Eqs. 5.1 e 5.13.

Como esta flutuação tem origem em outro íon de vanádio, seu custo em energia é fixado em  $U$ . Por esta razão, dá-se o nome de “flutuação de Mott-Hubbard”.

Neste caso, o estado fundamental, e conseqüentemente os outros estados, tem incluído na sua expansão configurações com contribuição não-local:

$$|\psi_{GS}^N\rangle = \alpha_1|d^n\rangle + \alpha_2|d^{n+1}\underline{L}\rangle + \alpha_3|d^{n+1}\underline{D}\rangle + \alpha_4|d^{n+2}\underline{L}^2\rangle + \alpha_5|d^{n+2}\underline{LD}\rangle + \dots \quad [5.15]$$

em que  $\underline{D}$  denota um buraco na banda do íon vizinho.

### 5.1.3. Espectro de Condutividade Óptica

Além dos espectros de remoção, adição e de nível interno, obteve-se outro tipo de resposta do sistema a um campo eletromagnético, através do cálculo da condutividade óptica  $\sigma(\omega)$ .

Usualmente, trata-se esta interação com o campo eletromagnético em teoria de perturbação de primeira ordem para o campo. Em um modelo periódico que considera vários sítios (modelo de Hubbard, por exemplo), a condutividade óptica é definida através da função de correlação corrente-corrente (E. Dagotto, 1994):

$$\sigma(k, \omega) = -\frac{1}{\omega} \text{Im}\{\langle [\hat{j}(k, \omega); \hat{j}(0, 0)] \rangle\} \quad [5.16]$$

em que  $\hat{j}(k, \omega)$  é a transformada de Fourier do operador densidade de corrente  $\hat{j}(r, r', \tau)$ :

$$\hat{j}(r, r', \tau) = it \sum_{\sigma} (\hat{c}_{r\sigma}^{\dagger}(\tau) \hat{c}_{r'\sigma} - \hat{c}_{r'\sigma}^{\dagger}(\tau) \hat{c}_{r\sigma}) \quad [5.17]$$

em que  $\hat{c}_{r\sigma}^{\dagger}(\tau)$  ( $\hat{c}_{r'\sigma}$ ) cria (aniquila) um elétron no sítio  $r$  com spin  $\sigma$  no tempo  $\tau$ , e  $t$  é a hibridização entre os sítios.

Porém, se as correlações eletrônicas são essencialmente locais, a expressão para a condutividade óptica se transforma na simples convolução entre o peso espectral de remoção ( $A^{N-1}(\omega)$ ) e de adição ( $A^{N+1}(\omega)$ ) (Th. Pruschke *et al.*, 1993). Desta forma, em modelos locais, ou mesmo quando efeitos não-locais são tratados de maneira efetiva, como é o caso do presente modelo, a condutividade óptica pode ser obtida a partir de (M. J. Rozenberg *et al.*, 1995):

$$\sigma(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \int_{-\infty}^{\infty} A^{N-1}(\omega') \mathcal{D} A^{N+1}(\omega' + \omega) d\omega' \quad [5.18]$$

em que  $\mathcal{D}$  leva em conta regras de seleção dipolares. Assim, para respeitar estas regras, foram consideradas apenas transições entre estados ocupados de caráter  $p$  e estados desocupados de caráter  $d$ .

#### 5.1.4. Parâmetros

A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros utilizados nos cálculos do modelo de cluster estendido para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Seus valores são obtidos através da reprodução de diversos espectros experimentais. Em especial, concordam com estimativas anteriores para fotoemissão de baixa energia (R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2006b; R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, 2007b). Note que os parâmetros referentes ao modelo de cluster simples são estabelecidos na literatura e devem seguir a tendência química esperada para a série de compostos de vanádio (A. E. Bocquet *et al.*, 1996).

Além disso, o trabalho de método variacional citado anteriormente (M. Potthoff *et al.*, 2003) mostra que os mínimos para a energia do estado fundamental ocorrem quando a energia de um estado extra ligado ao cluster (aqui representados por  $\Delta^*$  ou  $\Delta'$ ) tende a zero ou ao

valor de  $U$ . Ainda, a energia de transferência deve ser aproximadamente um terço do valor utilizado para o cluster (aqui representados por  $T^*$  e  $T'$ ). Desta forma, pode-se justificar o valor dos parâmetros aqui utilizados. Finalmente, como será mostrado nos capítulos seguintes, com um único conjunto de parâmetros, foram reproduzidos diversos espectros experimentais, reforçando ainda mais a validade dos mesmos.

TABELA 5.1: Parâmetros do modelo de cluster para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  (valores em eV).

	$\text{SrVO}_3$	$\text{CaVO}_3$	$\text{LaVO}_3$	$\text{YVO}_3$
$\Delta$	2,0	2,0	3,8	3,8
$U$	5,0	5,0	4,2	4,2
$pd\sigma$	1,9	1,6	1,8	1,5
$10Dq$	1,8	1,5	1,8	1,5
$T_p$	0,80	0,80	0,80	0,80
$J$	0,40	0,40	0,50	0,60
$\Delta^*$	0,75	0,55	-	-
$T^*$	0,27	0,22	-	-
$\Delta'$	-	-	4,2	4,2
$T'$	-	-	0,42	0,36

Analisando o valor destes parâmetros, os compostos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  são descritos no regime de transferência de carga ( $\Delta < U$ ), enquanto que  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  estão em um regime intermediário ( $\Delta \sim U$ ) (J. Zaanen *et al.*, 1985). Essa classificação, fora do regime de Mott-Hubbard ( $\Delta > U$ ) ficará mais clara nos capítulos seguintes.

Além disso, a energia de transferência de carga efetiva  $\Delta^*$  é relativamente pequena, já que representa uma flutuação de carga coletiva e coerente. Por outro lado, a energia de transferência de carga não-local  $\Delta'$  foi considerada igual à repulsão Coulombiana  $U$ , como abordado anteriormente.

Finalmente, as hibridizações entre os estados de V  $3d$  e O  $2p$  ( $pd\sigma$ ), entre V  $3d$  e estado coerente ( $T^*$ ), e entre íons de vanádio vizinhos ( $T'$ ) mudam através da série de acordo com a mudança do ângulo de ligação V – O – V.

## 5.2. CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS

O cálculo de estrutura de bandas é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Dentro desta teoria, a variável fundamental a ser determinada é a densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r}')$ , que é obtida minimizando a energia total do sistema através da equação de Kohn-Sham (W. Kohn e L. J. Sham, 1965):

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad [5.19]$$

Os termos de energia cinética, do potencial dos caroços atômicos e do potencial de repulsão eletrônica (termo de Hartree) são facilmente calculados. Por outro lado, o termo de potencial de troca e correlação  $V_{\text{xc}}(\vec{r})$  corresponde a toda contribuição não-local de correlação eletrônica. Dessa forma, seu valor deve ser obtido a partir de alguma aproximação.

O método mais utilizado para calcular o termo  $V_{\text{xc}}(\vec{r})$  é a aproximação de Densidade Local (LDA). Ela supõe que o potencial de troca e correlação em um dado ponto  $\vec{r}'$  depende apenas da densidade eletrônica neste mesmo ponto. Desta forma, a energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}} = \int \epsilon_{\text{xc}}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad [5.20]$$

em que  $\epsilon_{\text{xc}}$  é a densidade de energia de troca e correlação em  $\vec{r}$ , a qual é função da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ . O termo  $V_{\text{xc}}(\vec{r})$  é definido como a derivada funcional do integrando da equação acima.

O próximo passo de sofisticação no cálculo de  $V_{\text{xc}}(\vec{r})$  é considerar uma expansão em série de  $n(\vec{r})$ . A aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera a densidade eletrônica e sua derivada primeira na obtenção do potencial de troca e correlação:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}} = \int \epsilon_{\text{xc}}(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad [5.21]$$

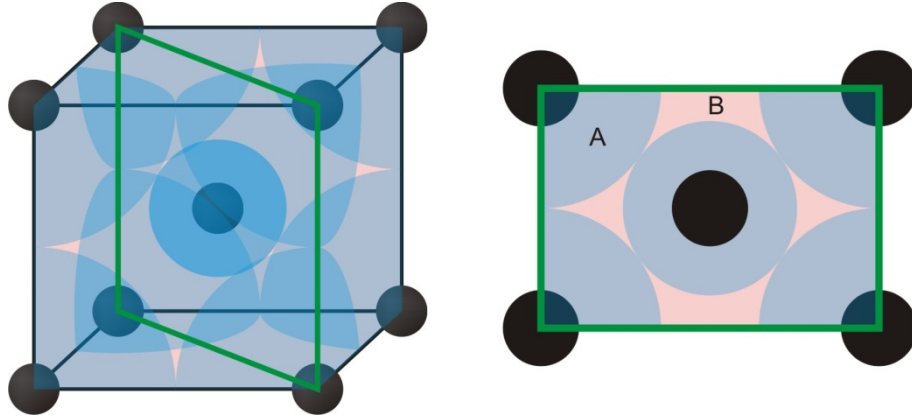


Figura 5.4: Cella cúbica bcc separada em esferas *muffin-tin* e seu respectivo corte diagonal. Nas regiões em azul (A) o potencial é expandido em uma combinação de harmônicos esféricos. Nas regiões em vermelho (B) o potencial é expandido em ondas planas.

O método empregado para resolver o cálculo de estrutura de bandas foi o *full-potential linear-muffin-tin-orbitals* (FP-LMTO). Este método divide a cela unitária em esferas *muffin-tin* centradas nos átomos, como representado na Figura 5.4. Na região interior às esferas (A) o potencial é expandido em uma combinação linear de harmônicos esféricos  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  que são escolhidos de maneira a respeitar a simetria local. Na região entre as esferas (B), o potencial é expandido em séries de Fourier, como ondas planas.

O cálculo de estrutura de bandas com o método de FP-LMTO, dentro da aproximação de LDA e GGA, foi realizado com o pacote LMTART 6.5 (S. Y. Savrasov, 1996). Os dados de entrada do programa são o grupo espacial, parâmetros de rede e as posições dos átomos dentro da cela unitária. Estes dados para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  estão listados na Tabela 5.2. O potencial de troca e correlação  $V_{xc}(\vec{r})$  foi obtido utilizando a aproximação de Vosko (S. H. Vosko *et al.*, 1980), a qual consiste na parametrização de cálculos de Monte-Carlo para um gás de elétrons não-homogêneo. A correção utilizada para o gradiente do potencial foi de Perdew (J. P. Perdew *et al.*, 1996). O potencial auto-consistente e a densidade de estados foram obtidos usando entre 20 e 80 pontos- $\mathbf{k}$  na parte irredutível da zona de Brillouin. A base para os orbitais de valência consistiu de funções do tipo  $2s$ ,  $2p$  e  $3d$  para oxigênio,  $4s$ ,  $4p$  e  $3d$  para vanádio,  $5s$ ,  $5p$  e  $4d$  para estrôncio,  $4s$ ,  $4p$  e  $3d$  para cálcio,  $6s$ ,  $6p$ ,  $5d$  e  $4f$  para lantânio,  $5s$ ,  $5p$  e  $4d$  para ítrio.

Apenas o composto  $\text{LaVO}_3$  foi calculado na aproximação de LDA, já que os estados  $4f$  de lantânio, além do grande espaço vazio na cela unitária (o que resulta em um grande número

de ondas planas), impossibilitaram a convergência do cálculo na aproximação de GGA. Porém, comparando com cálculos de LDA (R.J.O. Mossaneck *et al.*, 2006b) é possível notar que não há diferença significativa para os resultados de GGA, apenas uma leve diminuição na largura de banda.

TABELA 5.2: Parâmetros utilizados para o cálculo de estrutura de bandas (grupo espacial, parâmetros de rede e posições dos átomos dentro da cela unitária).

Grupo Espacial		Parâmetros de rede (Å)	Posições atômicas
SrVO <sub>3</sub>	Pm-3m (#221)	a = 3,842	Sr (1b) (0,5; 0,5; 0,5)
		b = 3,842	V (1a) (0; 0; 0)
		c = 3,842	O (3d) (0,5; 0; 0)
CaVO <sub>3</sub>	Pbnm (#62)	a=5,317	Ca (4c) (0; 0; 0,25)
		b=5,342	V (4b) (0; 0,5; 0)
		c=7,544	O1 (4c) (-0,007; 0,466; 0,25)
			O2 (8d) (0,710; 0,284; 0,036)
LaVO <sub>3</sub>	Pbnm (#62)	a=5,553	La (4c) (0,995; 0,029; 0,25)
		b=5,553	V (4b) (0; 0,5; 0)
		c=7,845	O1 (4c) (0,070; 0,488; 0,25)
			O2 (8d) (0,716; 0,283; 0,038)
YVO <sub>3</sub>	Pbnm (#62)	a=5,272	Y (4c) (0,977; 0,070; 0,25)
		b=5,620	V (4b) (0; 0,5 ;0)
		c=7,542	O1 (4c) (0,109; 0,463; 0,25)
			O2 (8d) (0,688; 0,303; 0,054)

### 5.3. CÁLCULO DE MULTIPLETOS

A absorção de raios-X na borda  $L_{2,3}$  de metais de transição  $3d$  envolve a transição  $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ . Nestes compostos tanto a interação  $3d-3d$  quanto a interação  $2p-3d$  são necessárias para a descrição do espectro de absorção. Ambas definem o estado fundamental ( $2p^6 3d^n$ ) e separam o estado final ( $2p^5 3d^{n+1}$ ) em diversas configurações. Assim, para uma descrição adequada, é necessário calcular estas interações explicitamente. O Hamiltoniano para o cálculo de multipletos atômicos é:

$$\hat{H} = \hat{H}_{med} + \hat{H}_{mult} \quad [5.22]$$

O termo  $\hat{H}_{med}$  representa os termos de energia cinética e de interação com o núcleo. Este termo resulta na energia média, ou em um “centro de gravidade” do multiplete. A separação dos multipletos é causada pelo termo  $\hat{H}_{mult}$ , o qual contém as seguintes contribuições (F. M. F. de Groot *et al.*, 1990):

$$\hat{H}_{mult} = \hat{H}_{dd} + \hat{H}_{p\vec{L}\vec{S}} + \hat{H}_{pd} + \hat{H}_{cc} \quad [5.23]$$

O termo  $\hat{H}_{dd}$  consiste das interações de Coulomb  $3d-3d$ , as quais são descritas pelas integrais de Slater  $F_{dd}^0$ ,  $F_{dd}^2$  e  $F_{dd}^4$  (F. M. F. de Groot *et al.*, 1990). O termo  $\hat{H}_{p\vec{L}\vec{S}}$  representa o acoplamento spin-órbita do buraco  $2p$ , e é responsável pela separação da borda  $2p$  nas contribuições  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ . O termo  $\hat{H}_{pd}$  inclui as interações de Coulomb e de troca  $2p-3d$ , as quais são descritas pelas integrais de Slater  $F_{pd}^0$ ,  $F_{pd}^2$ ,  $G_{pd}^1$  e  $G_{pd}^3$  (F. M. F. de Groot *et al.*, 1990). Finalmente, o termo  $\hat{H}_{cc}$  é responsável pelo efeito do campo cristalino.

A Figura 5.5 apresenta um cálculo de absorção do nível V  $2p$  para um caso simples: um íon de vanádio de valência  $V^{5+}$ , cuja configuração iônica é  $3d^0$ . Ela apresenta o efeito de cada uma das contribuições de  $\hat{H}_{mult}$ . Na curva em vermelho, apenas o termo  $\hat{H}_{dd}$  foi considerado. Incidentalmente, o fato de o estado fundamental ter uma configuração  $3d^0$  implica em uma única estrutura. Na curva em azul, adicionou-se o termo  $\hat{H}_{p\vec{L}\vec{S}}$ . Ele separa o nível de V  $2p$ , nas contribuições de V  $2p_{3/2}$  e V  $2p_{1/2}$  na proporção de 2:1. Na curva lilás,



acrescentou-se o termo  $\hat{H}_{pd}$ . A interação entre o buraco  $2p$  e o nível  $3d$  transfere peso espectral do nível  $2p_{3/2}$  ao nível  $2p_{1/2}$ . Finalmente a curva verde apresenta o Hamiltoniano de multipletto completo, com o termo de campo cristalino  $\hat{H}_{cc}$  ( $10Dq = 1.8$  eV). Este último termo separa as contribuições de diferentes simetrias, neste caso particular  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  e  $b_2$ .

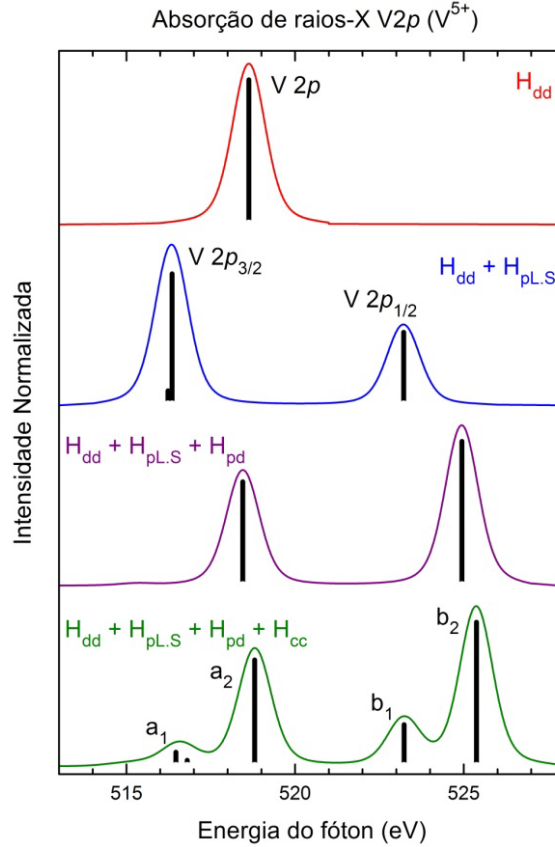


Figura 5.5: Cálculo de multipletos para um íon de vanádio de valência  $V^{5+}$  ( $3d^0$ ). Cada painel mostra o efeito de uma das contribuições de  $\hat{H}_{mult}$ .

O cálculo foi realizado utilizando o programa TT-MULTIPLY (F. M. F. de Groot e A. Kotani, 2008). As integrais de Slater (F's e G's) foram reduzidas a 80% do seu valor obtido *ab initio* para acomodar efeitos de blindagem intratômica, como usualmente é feito. O programa inclui configurações do tipo  $d^{n+k}\underline{L}^k$ , semelhantes aos descritos na seção 5.1, para descrever a contribuição dos estados do oxigênio. Os parâmetros necessários para este cálculo ( $\Delta$ ,  $U$ ,  $T$  e  $10Dq$ ) são iguais aos utilizados no modelo de cluster, apresentado na seção 5.1.4.

## 6. RESULTADOS – FOTOEMIÇÃO DE RAIOS-X

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais e teóricos mais gerais para a espectroscopia de fotoemissão de  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Grande parte deste capítulo pode ser encontrada em R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2008. O principal objetivo desta seção é mostrar evidências experimentais sobre o caráter covalente dos compostos, assim como algumas semelhanças entre os espectros de nível interno e de banda de valência.

## 6.1. ESPECTRO DE FOTOEMIÇÃO DE *SURVEY*

O espectro de fotoemissão de *survey* para os quatro compostos é apresentado na Figura 6.1. Ele foi obtido para confirmar a composição química das amostras. Todas as estruturas são representativas dos elementos presentes nos compostos estudados, com exceção de um pico em  $\sim 300$  eV, atribuído ao nível de C 1s. A origem desta contribuição é incerta, pois o tamanho do *spot* da luz síncrotron incidente era maior que o tamanho das amostras. Logo, não há como separar entre a possível contribuição de algum carbono residual do processo de produção das amostras e a contribuição da fita de carbono utilizada para fixar as amostras dentro da câmara. Provavelmente, a última citada seja a principal responsável, já que não há nenhuma variação aparente nas outras estruturas presentes no espectro, que indicariam uma ligação direta do carbono nas amostras.

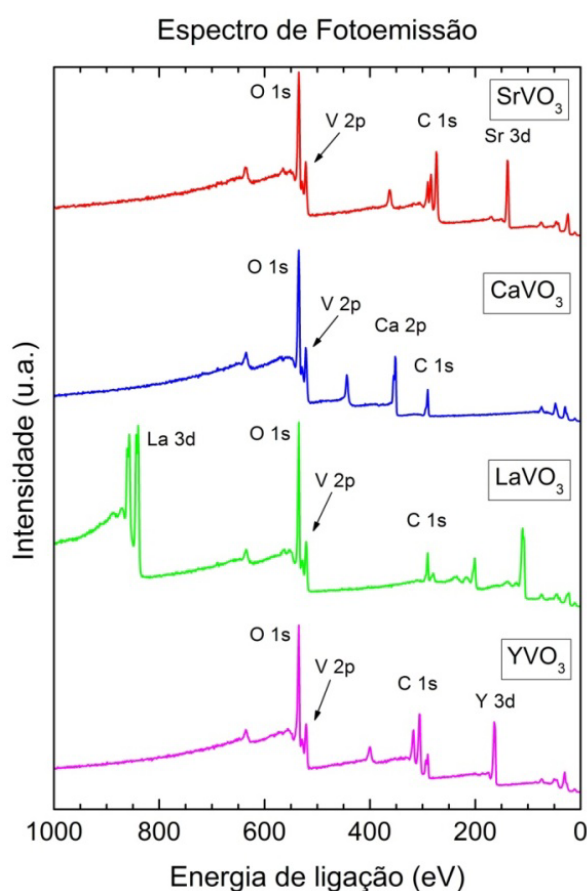


Figura 6.1: Espectro de fotoemissão de *survey* para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . As estruturas principais são representativas dos compostos estudados.

## 6.2. FOTOEMISSION DE NÍVEL INTERNO

A Figura 6.2 mostra o espectro de fotoemissão dos níveis de O 1s e V 2p de SrVO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>. Os espectros foram normalizados no máximo de intensidade. Em todos os casos, o nível de O 1s aparece em ~ 530 eV. A ausência de estruturas espúrias neste pico comprova a limpeza da superfície das amostras. Para os compostos SrVO<sub>3</sub> e CaVO<sub>3</sub>, o pico de O 1s apresenta um formato mais largo e assimétrico, enquanto que para os sistemas LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>, esta estrutura é mais estreita e simétrica. A assimetria do nível de O 1s está relacionada com a formação de pares elétron-buraco no nível de Fermi durante o processo de fotoemissão, que é um efeito característico de um estado metálico. Este efeito está ilustrado na Figura 6.3. Assim, esta mudança no perfil do nível de O 1s aponta uma transição de fase metal-isolante, entre CaVO<sub>3</sub> e LaVO<sub>3</sub>, a qual pode ser vista também em outros óxidos de metais de transição (R. Eguchi *et al.*, 2007).

Em todos os sistemas, o nível de V 2p é separado pela interação spin-órbita nos subníveis V 2p<sub>3/2</sub> (~ 516 eV) e V 2p<sub>1/2</sub> (~ 524 eV). Assim como o nível de O 1s, estes níveis apresentam mudanças através da transição de fase. Na fase metálica (SrVO<sub>3</sub> e CaVO<sub>3</sub>), o subnível de V 2p<sub>3/2</sub> apresenta uma estrutura principal em ~ 517 eV e um ombro em ~ 515 eV. Este ombro desaparece na fase isolante (LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>), enquanto que a estrutura principal move-se para mais baixas energias ~ 516 eV. Este deslocamento do pico principal é atribuído à mudança da valência nominal e, consequentemente, do ambiente eletrostático dos íons de vanádio: V<sup>4+</sup> no caso metálico e V<sup>3+</sup> no caso isolante. Finalmente, cada um destes subníveis apresenta um satélite, chamado de satélite de transferência de carga (CT): o satélite correspondente ao nível de V 2p<sub>3/2</sub> aparece escondido no fundo do nível de O 1s; enquanto que o satélite correspondente ao nível de V 2p<sub>1/2</sub> aparece a maiores energias (acima de 540 eV). Como os espectros estão normalizados à intensidade do nível de O 1s, a figura também mostra a região de mais alta energia aumentada em 4 vezes, para evidenciar a presença deste satélite. De fato, esta estrutura é característica de sistemas no regime de transferência de carga ( $\Delta < U$ ). Logo, sua presença é uma prova de que estes óxidos de vanádio não podem estar no regime de Mott-Hubbard ( $\Delta > U$ ).

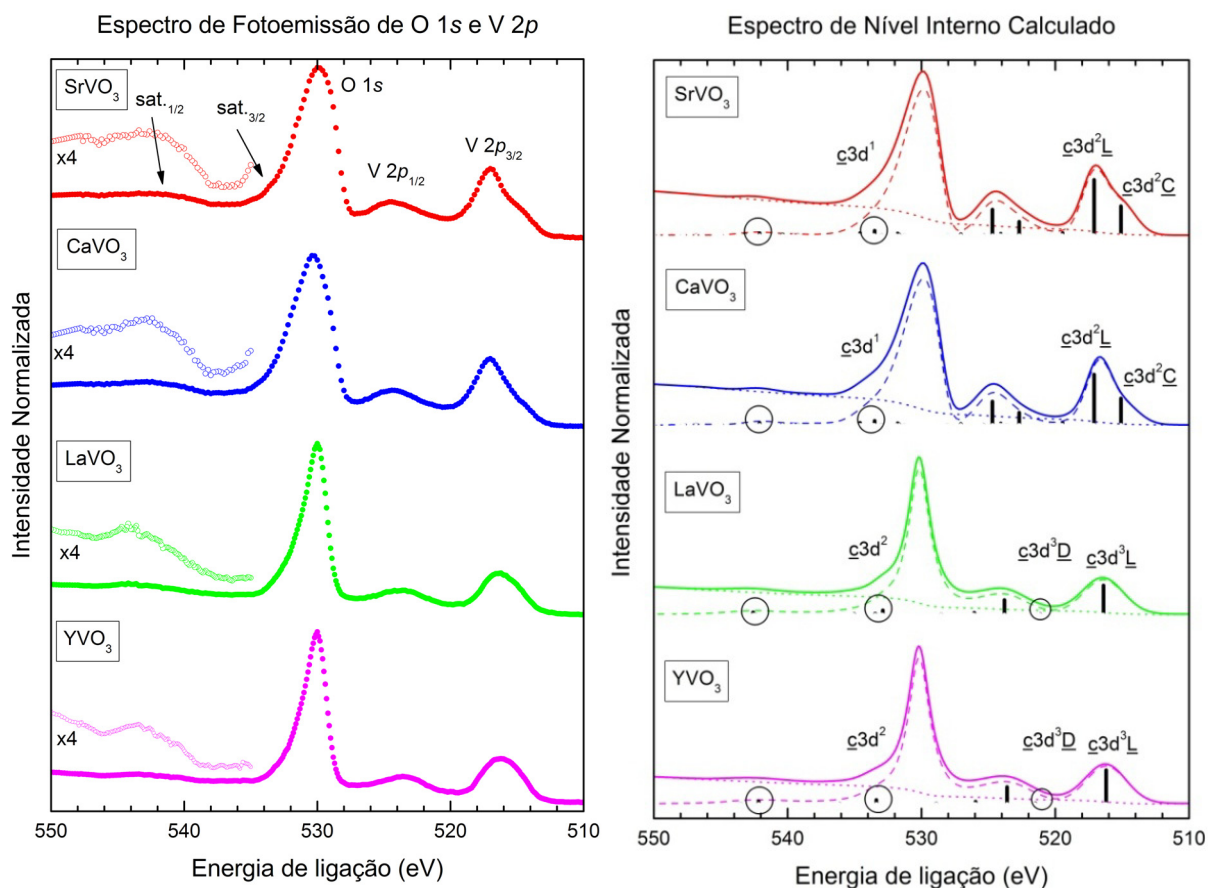


Figura 6.2: Espectro experimental e calculado de fotoemissão dos níveis internos de O 1s e V 2p para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O espectro de nível interno calculado (linha tracejada) foi somado a um *background* integral (linha pontilhada). As legendas correspondem às principais configurações que formam cada estado final. Os círculos são um guia para a visualização das estruturas de menor intensidade.

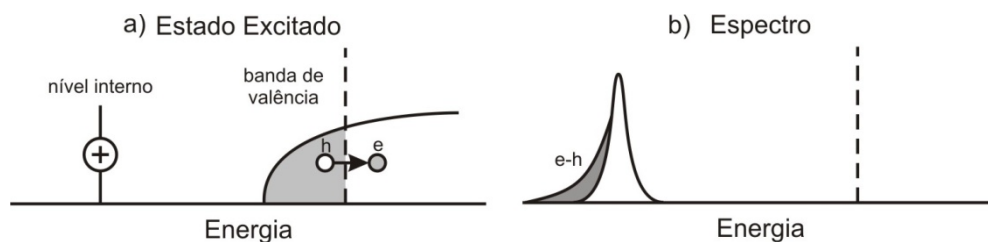


Figura 6.3: Assimetria no espectro de fotoemissão de nível interno. a) O processo de fotoemissão cria um buraco no nível interno, que atua como um potencial efetivo positivo. Este potencial induz a formação de pares elétron – buraco (e – h) no nível de Fermi. b) A criação destes pares e – h faz com que o fotoelétron perca energia cinética, gerando uma cauda no espectro de fotoemissão (S. Hüfner, 1996).

A Figura 6.2 também mostra o espectro de nível interno calculado com o modelo de cluster estendido para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Os estados finais discretos foram convolucionados com uma função gaussiana para simular o alargamento experimental. O nível de O  $1s$  foi simulado com uma função Doniach-Sunjic (assimétrica) para os compostos metálicos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$ , e com uma função Lorentziana (simétrica) para os sistemas isolantes  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O peso espectral calculado (linha tracejada) foi somado a um *background* integral (linha pontilhada). As legendas correspondem às principais configurações que formam cada estado final. Os círculos são um guia para a visualização das estruturas de menor intensidade. A descrição a seguir é feita para os estados de V  $2p_{3/2}$ , mas o mesmo pode ser inferido aos estados de V  $2p_{1/2}$ .

Para os sistemas metálicos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$ , a região principal do nível de V  $2p_{3/2}$  é formada por estados denominados bem blindados (*well-screened*). O pico principal, em  $\sim 517$  eV, é formado pela configuração blindada por um elétron do oxigênio ( $\underline{c}3d^2\underline{L}$ , em que  $\underline{c}$  representa um buraco de nível interno). A região principal ainda apresenta uma estrutura de baixa energia, em  $\sim 515$  eV, formada por uma configuração blindada com um elétron da banda coerente ( $\underline{c}3d^2\underline{C}$ ). A intensidade reduzida deste ombro para o composto  $\text{CaVO}_3$ , é atribuída à diminuição da hibridização efetiva  $T^*$ , que por sua vez está relacionada com a distorção ortorrômbica. Por fim, o satélite de transferência de carga, em  $\sim 533$  eV, é formado por um estado denominado fracamente blindado (*poorly-screened*), sendo a configuração sem blindagem  $\underline{c}3d^1$  a principal responsável.

Para os sistemas isolantes  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ , a região principal do nível de V  $2p_{3/2}$  continua sendo formada por estados bem blindados. O pico principal, agora em  $\sim 516$  eV, é formado pela configuração blindada por um elétron do oxigênio ( $\underline{c}3d^3\underline{L}$ ). Neste caso, a estrutura de baixa energia desaparece, pois a blindagem coerente é substituída pela blindagem de Mott-Hubbard. Como ela custa um valor relativamente alto de energia ( $\Delta' = U$ ), o estado referente a esta nova flutuação de carga ( $\underline{c}3d^3\underline{D}$ ) aparece deslocado a mais altas energias, em  $\sim 521$  eV, e perde peso espectral. Finalmente, o satélite de transferência de carga, em  $\sim 533$  eV, continua sendo formado por um estado fracamente blindado, sendo a configuração  $\underline{c}3d^2$  a principal responsável.

Em todos os casos, as estruturas presentes no espectro são relacionadas com diferentes tipos de blindagem do buraco deixado no nível interno pelo fotoelétron. Cada pico representa um efeito diferente ao potencial efetivo gerado pela criação deste buraco. O fato de os estados bem blindados aparecerem em menores energias de ligação que o estado fracamente blindado

indica que, nestes sistemas, é energeticamente favorável blindar o buraco no nível interno, mesmo que para isso se pague a energia para realizar tais flutuações de carga (transferir um elétron da banda coerente, do oxigênio, ou de um íon vizinho para o vanádio). Desta forma, a interpretação das mudanças no espectro através da transição de fase metal-isolante pode ser diretamente relacionada com as mudanças nos canais de blindagem (blindagem coerente na fase metálica ou blindagem de Mott-Hubbard na fase isolante).

### 6.3. FOTOEMIÇÃO DE BANDA DE VALÊNCIA

A Figura 6.4 apresenta o espectro de fotoemissão de banda de valência para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O espectro foi normalizado no máximo de intensidade. Novamente, a ausência de estruturas na região acima de 9 eV confirma a limpeza da superfície das amostras. As barras e setas no espectro experimental indicam a posição e evolução das principais estruturas do espectro.

O espectro de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  cruza a energia de Fermi (zero de energia), indicando um caráter metálico, enquanto que o espectro de  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  apresenta intensidade nula neste nível, indicando um caráter isolante. Em todos os casos, o espectro é formado pela banda de O  $2p$ , entre 9 e 3 eV, e a banda de V  $3d$ , entre 3 e 0 eV. A banda de O  $2p$  apresenta uma estrutura proeminente em  $\sim 6,7$  eV em  $\text{SrVO}_3$ , que se desloca para  $\sim 6,9$  eV em  $\text{CaVO}_3$ ,  $\sim 7,0$  eV em  $\text{LaVO}_3$  e  $\sim 7,5$  eV em  $\text{YVO}_3$ . A banda de V  $3d$  metálica em  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  é formada por duas estruturas distintas: o pico coerente, em  $\sim 0,5$  eV e o pico incoerente, em  $\sim 1,7$  eV. Por sua vez, o pico coerente é substituído por uma estrutura no topo da banda de O  $2p$ , em  $\sim 5,1$  eV, nos compostos isolantes  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Nesta fase, o desaparecimento da estrutura coerente abre um *band gap*, enquanto que o pico incoerente move-se para  $\sim 1,8$  eV.

A descrição acima do espectro experimental foi motivada pelos resultados do modelo de cluster estendido. A Figura 6.4 também mostra o espectro de remoção calculado para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . As transições discretas foram convolucionadas com uma função gaussiana para simular a dispersão das bandas (ausente no modelo) e o alargamento experimental. Novamente, as estruturas presentes no espectro são relacionadas com diferentes tipos de blindagem do buraco deixado pela remoção de um elétron na banda de valência. Além disso, as mudanças no espectro através da transição de fase metal-isolante são atribuídas às mudanças nos canais de blindagem.

Para os compostos metálicos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$ , o cálculo reproduz as estruturas coerente e incoerente. O pico coerente é atribuído ao estado final blindado com um elétron coerente ( $3d^1\bar{C}$ ), e aparece em aproximadamente  $\Delta^*$ , enquanto que o pico incoerente é relacionado com o estado final blindado com um elétron do oxigênio ( $3d^1\bar{L}$ ) e aparece em



aproximadamente  $\Delta$ . Finalmente, há uma estrutura fraca misturada à contribuição de  $O\ 2p$ , que é atribuída ao estado fracamente blindado  $3d^0$  e aparece em aproximadamente  $U$ .

Nos sistemas isolantes  $LaVO_3$  e  $YVO_3$ , a flutuação de carga coerente ( $3d^n\bar{C}$ ) é substituída pela blindagem de Mott-Hubbard ( $3d^n\bar{D}$ ). A transferência de peso espectral entre os estados finais  $3d^n\bar{C}$  e  $3d^n\bar{D}$  é responsável pela abertura do *band gap*, e consequentemente, pela mudança do caráter metálico para isolante. O pico incoerente é novamente atribuído ao estado final com blindagem de um elétron do oxigênio ( $3d^2\bar{L}$ ), enquanto que o pico de Mott-Hubbard é relacionado com o estado final blindado por um elétron do íon vizinho ( $3d^2\bar{D}$ ). Finalmente, a estrutura fracamente blindada aparece a mais altas energias e é atribuído à configuração  $3d^1$ .

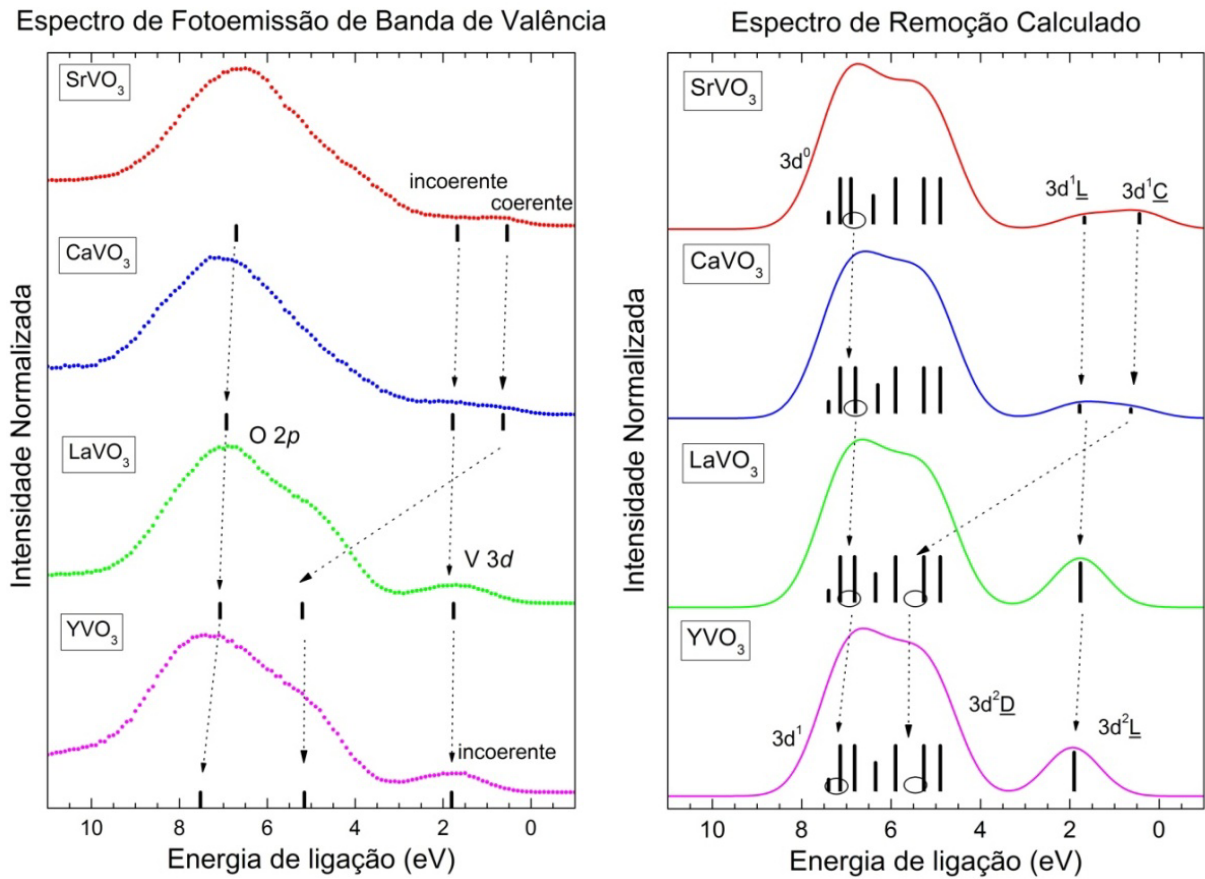


Figura 6.4: Espectro experimental de fotoemissão de banda de valência e espectro de remoção calculado para  $SrVO_3$ ,  $CaVO_3$ ,  $LaVO_3$  e  $YVO_3$ . A banda de valência é separada em duas estruturas principais: a banda de  $O\ 2p$  e a banda de  $V\ 3d$ . As barras e setas no espectro experimental indicam a posição e evolução das principais estruturas do espectro. Os círculos no espectro calculado são um guia para a visualização das estruturas de menor intensidade.

A posição em energia dos estados de remoção de V  $3d$  calculados coincide com as estruturas principais do espectro de fotoemissão de banda de valência. Usualmente, as estruturas coerente e incoerente são atribuídas ao pico de quasi-partícula e à remanescência da *lower Hubbard band* (LHB), respectivamente (A. Georges *et al.*, 1996). O modelo de cluster estendido relaciona o pico coerente a uma flutuação de carga delocalizada (coerente). Esta descrição é dada no mesmo espírito em que o pico de quasi-partícula é empregado por outras teorias. Aqui porém, o pico incoerente é atribuído principalmente a um estado blindado com um elétron do oxigênio ( $3d^n\bar{L}$ ), enquanto que o estado sem blindagem  $3d^{n-1}$  aparece a mais altas energias, enterrado no fundo da banda de O  $2p$ . Dessa forma, o pico incoerente não pode ser atribuído somente à LHB, já que possui uma contribuição significativa de estados de oxigênio. Mais detalhes desta atribuição aparecem no Capítulo 7, onde há maior ênfase na região próxima ao nível de Fermi.

#### 6.4. NÍVEL INTERNO vs. BANDA DE VALÊNCIA

Utilizando o mesmo modelo de cluster estendido, e com um mesmo conjunto de parâmetros, foi possível reproduzir tanto o espectro de nível interno, como o de banda de valência dos compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Além deste fato, a comparação destes dois espectros mostra um comportamento similar. Em todos os sistemas, a distribuição de peso espectral é determinada pelos diferentes mecanismos de blindagem e as mudanças através da transição de fase metal-isolante estão relacionadas com a mudança nestas blindagens. A Figura 6.5 evidencia as similaridades entre os espectros. A cor das caixas indica a origem da flutuação de carga que forma cada estado final: vermelho – vanádio, azul – oxigênio, violeta – não local (coerente ou Mott-Hubbard).

A região de  $V\ 2p$  de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresenta o pico principal que corresponde à blindagem de oxigênio (azul), e a estrutura de baixa energia que corresponde à blindagem coerente (violeta) do buraco de  $V\ 2p$ . Similarmente, a banda de valência de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresenta o pico incoerente que corresponde à blindagem de oxigênio (azul), e o pico coerente que corresponde à blindagem coerente (violeta) do buraco de  $V\ 3d$ . Além disso, a supressão da blindagem coerente na fase isolante e a mudança para a blindagem de Mott-Hubbard em  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  afeta o peso espectral. Tanto a estrutura de baixa energia do espectro de nível interno, quanto o pico coerente da banda de valência movem-se para regiões de mais altas energias, pois a blindagem não-local agora custa um valor relativamente alto de energia ( $\Delta' = U$ ).

Finalmente, ambos os espectros apresentam estados fracamente blindados a altas energias (vermelho). O satélite de transferência de carga do nível interno ( $c3d^n$ ) pode ser relacionado com a estrutura presente no fundo da banda de  $O\ 2p$  ( $3d^{n-1}$ ). Pelo fato de estar coberta pela banda de  $O\ 2p$ , a respectiva estrutura no espectro da banda de valência tende a ser negligenciada. Porém, sua existência pode ser vista indiretamente, pela correspondência com o satélite de transferência de carga, no espectro de nível interno. De fato, experimentos de fotoemissão ressonante em  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$  mostram um aumento na intensidade em  $\sim 7.0\text{ eV}$ , na ressonância  $V3p - V\ 3d$  (H. F. Pen *et al.*, 1999), evidenciando um caráter  $V\ 3d$  nesta região da banda de valência.

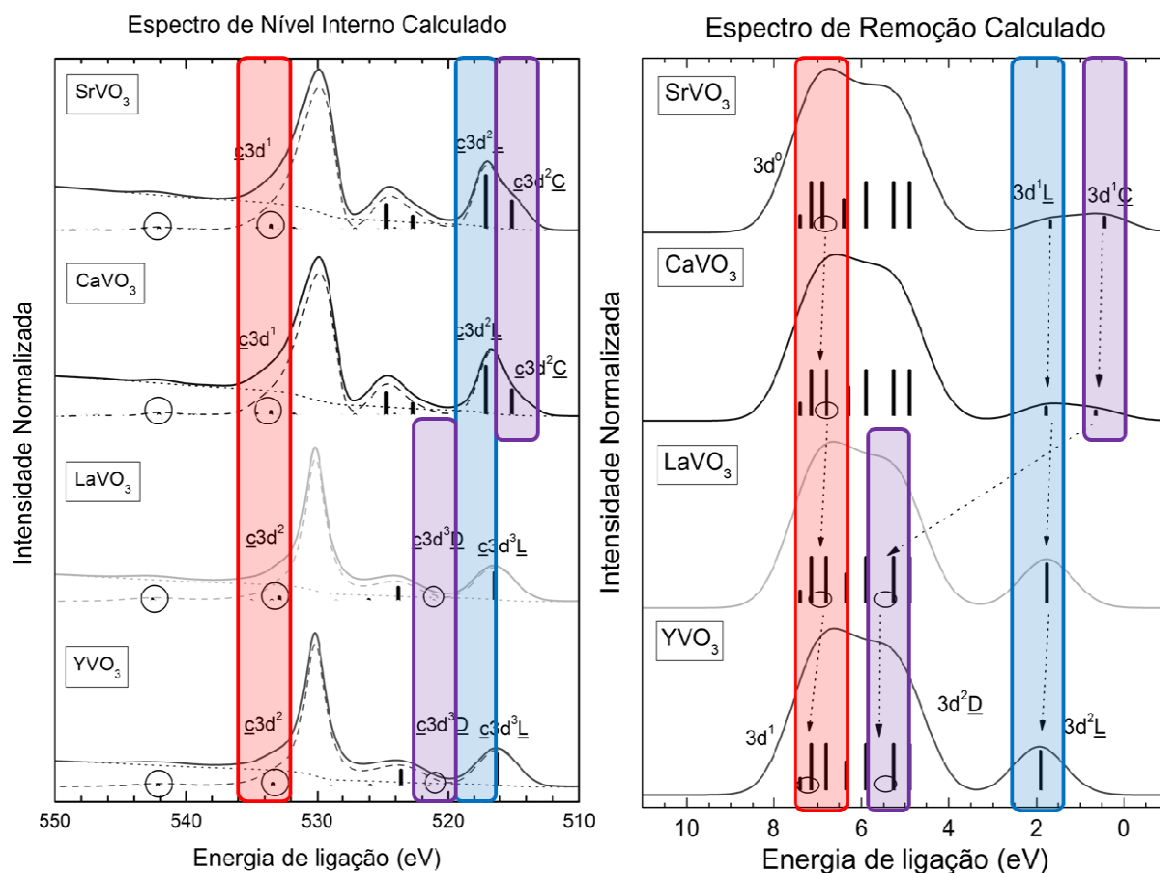


Figura 6.5: Similaridades no comportamento dos espectros de nível interno e de banda de valência dos compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . A cor das caixas indica a origem da flutuação de carga que forma cada estado final: vermelho – vanádio, azul – oxigênio, violeta – não local (coerente ou Mott-Hubbard).

Nesse ponto, é interessante comparar os resultados aqui apresentados com os de *dynamical mean-field theory* (DMFT). Os estados reproduzidos pela DMFT estão restritos a uma faixa de baixas energias (I. A. Nekrasov *et al.*, 2006). Aparentemente, este fato não representa nenhum problema, já que as estruturas de mais altas energias na banda de valência estão escondidas pela contribuição mais intensa da banda de  $\text{O } 2p$ . Porém, como sugerido acima, estas estruturas na banda de valência estão intimamente ligadas com os picos de mais alta energia no espectro de nível interno.

O fato é que a DMFT não consegue reproduzir estruturas como o satélite de transferência de carga do nível interno, ou o pico fracamente blindado na banda de valência, simplesmente porque não inclui explicitamente os níveis de O  $2p$ . Este é um forte indício de que os estados de oxigênio não podem ser negligenciados e são de fundamental importância para a descrição da estrutura eletrônica destes óxidos de vanádio. Conclusões semelhantes a esta também foram obtidas para outros sistemas de vanádio (R.J.O. Mossaneck e M. Abbate 2006a; 2007a).

## 7. RESULTADOS - ESPECTRO PRÓXIMO AO NÍVEL DE FERMÍ

Este capítulo mostra como se comporta o espectro próximo ao nível de Fermi dos compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  calculado com o modelo de cluster estendido. Além disso, ele compara a parte ocupada do espectro com o resultado experimental de fotoemissão (PES) da banda de V  $3d$  tanto para alta como para baixa energia de fóton. Finalmente, ele compara a parte desocupada do espectro com resultados experimentais de absorção de raios-X (XAS) e de *bremstrahlung isochromat spectra* (BIS). Os resultados aqui apresentados podem ser encontrados em R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2008, R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2009a, R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2010.

## 7.1. PESO ESPECTRAL

A Figura 7.1 apresenta os pesos espectrais calculados com o modelo de cluster estendido para os compostos metálicos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$ . O espectro total é composto dos estados de remoção ( $N-1$ , energia negativa) e de adição ( $N+1$ , energia positiva), sendo o nível de Fermi indicado pelo zero de energia. Na figura também estão indicadas as configurações de maior contribuição para cada estado final.

O espectro de remoção de  $\text{SrVO}_3$  é composto de duas estruturas: o pico coerente ( $\sim -0.4$  eV) formado pela configuração blindada por um elétron coerente ( $3d^1\bar{C}$ ); e o pico incoerente ( $\sim -1.8$  eV) formado pela configuração blindada com um elétron de oxigênio ( $3d^1\bar{L}$ ). A posição de energia do pico coerente é de aproximadamente  $\Delta^*$ , enquanto que a do pico incoerente é  $\Delta$ .

Por outro lado, o espectro de adição de  $\text{SrVO}_3$  consiste de duas estruturas em  $\sim 0.8$  e  $\sim 2.9$  eV. A primeira estrutura é formada pelo pico coerente ( $\sim 0.4$  eV), sendo a configuração  $3d^1C$  a principal responsável, e pelos picos  $t_{2g}$  de spin majoritário e minoritário ( $\sim 0.6$  e  $\sim 0.9$  eV, respectivamente), relacionadas com a configuração  $3d^2$ . A segunda estrutura é formada pelos picos  $e_g$  de spin majoritário e minoritário ( $\sim 2.7$  e  $\sim 3.0$  eV, respectivamente), relacionadas também com a configuração  $3d^2$ . Os estados de spin majoritário e minoritário estão separados por  $J$ , enquanto que as diferentes simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$  são separadas por  $10 Dq$ .

O espectro total também é separado nas suas principais componentes: (i) a contribuição coerente (violeta, remoção ou adição de um elétron coerente) está concentrada no nível de Fermi e dá o caráter metálico ao sistema; (ii) a contribuição de oxigênio (azul, adição ou remoção de um elétron de O  $2p$ ) está espalhada por toda a região do espectro; e (iii) a contribuição de vanádio (vermelho, remoção ou adição de um elétron de V  $3d$ ) domina a região do espectro de adição.

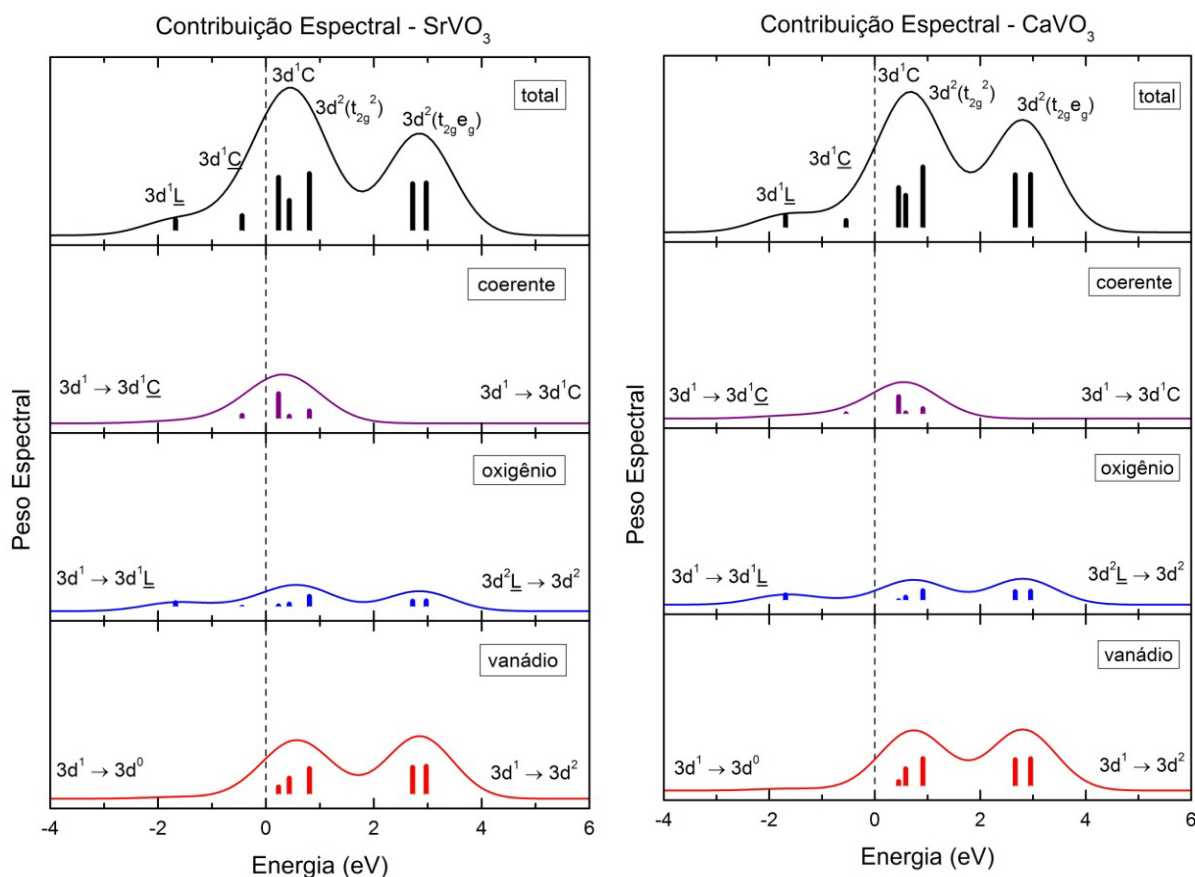


Figura 7.1: Peso espectral calculado para os compostos metálicos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$ . O espectro total é composto dos espectros de remoção ( $N-1$ , energias negativas) e de adição ( $N+1$ , energias positivas) e é separado nas suas principais contribuições: coerente (violeta), oxigênio (azul) e vanádio (vermelho).

O resultado para o composto  $\text{CaVO}_3$  é similar ao do sistema  $\text{SrVO}_3$ . A principal diferença é o menor peso espectral no nível de Fermi. A diminuição da hibridização efetiva  $T^*$ , relacionada com o aumento da distorção cristalográfica em  $\text{CaVO}_3$ , reduz a contribuição coerente, o que por sua vez diminui o caráter metálico do sistema.

A flutuação de carga de menor energia em  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  é entre o primeiro estado de remoção ( $3d^1\bar{C}$ ) e o primeiro estado de adição ( $3d^1C$ ). Esta flutuação é do tipo coerente e dá origem ao caráter metálico. Por esta razão, estes sistemas são mais bem classificados como metais coerentes altamente correlacionados. Finalmente, este tipo de transição envolve elétrons e é consistente com o valor negativo observado para o coeficiente Hall (M. Kasuya *et al.*, 1993).



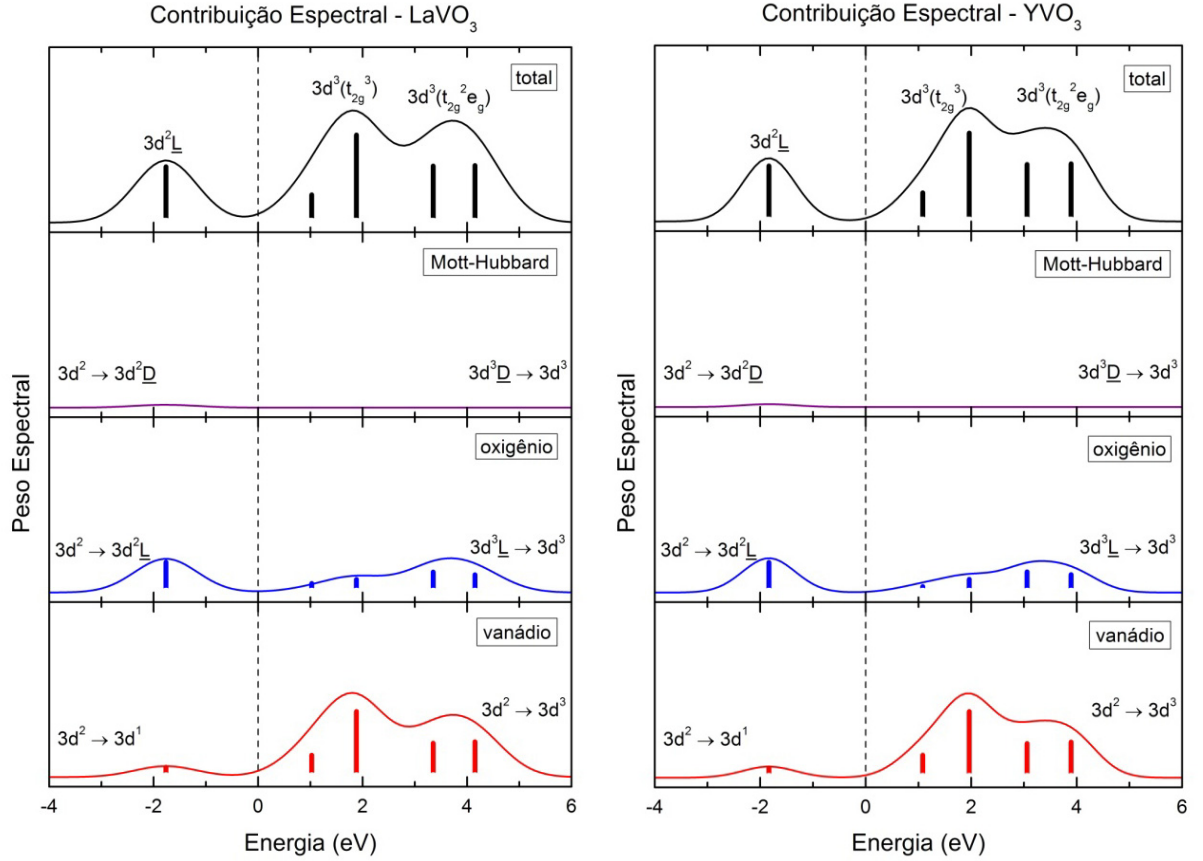


Figura 7.2: Peso espectral calculado para os compostos isolantes  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O espectro total é composto dos espectros de remoção ( $N-1$ , energias negativas) e de adição ( $N+1$ , energias positivas) e é separado nas suas principais contribuições: Mott-Hubbard (violeta), oxigênio (azul) e vanádio (vermelho).

A Figura 7.2 mostra os pesos espectrais calculados para os compostos isolantes  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Novamente, o espectro total é composto dos estados de remoção ( $N-1$ , energia negativa) e de adição ( $N+1$ , energia positiva), sendo o nível de Fermi indicado pelo zero de energia. Na figura também estão indicadas as configurações de maior contribuição para cada estado final.

O espectro de remoção de  $\text{LaVO}_3$  é composto apenas pela estrutura incoerente ( $\sim -1.8$  eV), formada principalmente pela configuração blindada com um elétron do oxigênio ( $3d^2\bar{L}$ ). A blindagem coerente ( $3d^1\bar{C}$ ) em  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  é substituída pela blindagem de Mott-Hubbard ( $3d^2\bar{D}$ ) em  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Este novo estado final aparece a mais altas energias e abre um *band gap*. A posição de energia da estrutura de Mott-Hubbard é de aproximadamente  $U$ , enquanto que a do pico incoerente é  $\Delta$ .

Por outro lado, o espectro de adição de  $\text{LaVO}_3$  consiste de duas estruturas em  $\sim 1,8$  e  $\sim 3,9$  eV. A primeira estrutura é formada pelos picos  $t_{2g}$  de spin majoritário e minoritário ( $\sim 1,0$  e  $\sim 1,9$  eV, respectivamente), relacionadas com a configuração  $3d^3$ . A segunda estrutura é formada pelos picos  $e_g$  de spin majoritário e minoritário ( $\sim 3,3$  e  $\sim 4,1$  eV, respectivamente), relacionadas também com a configuração  $3d^3$ . Os estados de spin majoritário e minoritário estão separados por  $2J$ , enquanto que as diferentes simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$  são separadas por  $10Dq$ .

O espectro total também é separado nas suas principais componentes. Porém, no caso isolante, há apenas duas contribuições relevantes: (i) a contribuição de oxigênio (azul, adição ou remoção de um elétron de O  $2p$ ) está espalhada por toda a região do espectro; e (ii) a contribuição de vanádio (vermelho, remoção ou adição de um elétron de V  $3d$ ) domina a região do espectro de adição. Agora, a contribuição de Mott-Hubbard (violeta, remoção ou adição de um elétron de V  $3d$  vizinho), por custar um valor relativamente alto de energia, não aparece neste intervalo de energia.

O resultado para o composto  $\text{YVO}_3$  é similar ao do sistema  $\text{LaVO}_3$ . As diferenças estão restritas ao valor calculado do *band gap*: 1,4 eV para  $\text{LaVO}_3$  e 1,6 eV para  $\text{YVO}_3$ . Este resultado é maior que o valor experimental de 1,1 e 1,3 eV, respectivamente (M. Kasuya *et al.*, 1993). Além disso, as diferenças de  $10Dq$  e  $J$  entre os sistemas fazem com que o espectro de adição seja levemente modificado. Esta diferença ficará mais clara na comparação com os espectros de absorção, apresentados na seção 7.3.

A flutuação de carga de menor energia nos compostos  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  é entre o primeiro estado de remoção ( $3d^2\bar{L}$ ) e o primeiro estado de adição ( $3d^3$ ). Esta flutuação é do tipo  $p-d$  e é consistente com o valor positivo observado para o coeficiente Hall (M. Kasuya *et al.*, 1993). Por este motivo, estes sistemas são mais bem classificados como isolantes de transferência de carga  $p-d$ .

## 7.2. ESTADOS OCUPADOS

### 7.2.1. Fotoemissão da banda de V 3d

A Figura 7.3 apresenta o espectro de fotoemissão da banda de V 3d para SrVO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub> em maior detalhe. O peso espectral de V 3d apresenta tendências bastante interessantes como função da mudança da largura ou preenchimento de banda. Nos compostos metálicos SrVO<sub>3</sub> e CaVO<sub>3</sub>, o aumento da distorção cristalográfica diminui a largura de banda efetiva de uma partícula. Esta redução se manifesta na transferência de peso espectral do pico coerente à estrutura incoerente. A mudança na largura de banda não é suficiente para produzir uma transição de fase metal-isolante entre estes dois compostos, porém esta transferência de peso espectral modifica a massa efetiva  $m^*$  dos portadores de carga (I. H. Inoue *et al.*, 1998), o que acarreta num aumento da resistividade. Do composto metálico CaVO<sub>3</sub> de valência  $V^{4+}$  para o composto isolante LaVO<sub>3</sub> de valência  $V^{3+}$ , o maior preenchimento de banda se traduz em um aumento efetivo da repulsão entre os elétrons, que por sua vez inibe as flutuações de carga que são responsáveis pelo caráter metálico. Assim, o pico coerente (metálico) desaparece, abrindo um *band gap* em LaVO<sub>3</sub>. A transição de fase metal-isolante é acompanhada de uma mudança de paramagnetismo para antiferromagnetismo (Y. Aiura *et al.*, 1993). Finalmente, um efeito adicional aparece entre LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>: o aumento na distorção cristalográfica reduz a largura do pico incoerente de 1,4 eV em LaVO<sub>3</sub> para 1,2 eV em YVO<sub>3</sub>.

A Figura 7.3 também mostra o espectro de remoção calculado, na região da banda de V 3d. O espectro total (linha sólida) é a soma do espectro calculado (linha tracejada) e um *background* integral (linha pontilhada). O cálculo reproduz os picos coerente e incoerente do espectro de fotoemissão de SrVO<sub>3</sub> e CaVO<sub>3</sub>, assim como a estrutura incoerente restante no espectro de LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>. A transferência de peso espectral entre os picos coerente e incoerente em SrVO<sub>3</sub> e CaVO<sub>3</sub> está relacionada com a diminuição do ângulo de ligação V – O – V, o que reduz a hibridização efetiva  $T^*$ . Por outro lado a transição de fase metal-isolante entre CaVO<sub>3</sub> e LaVO<sub>3</sub> está relacionada com os diferentes mecanismos de blindagem. Com a supressão da blindagem coerente ( $3d^n\bar{C}$ ) e consequente troca pela blindagem de Mott-

Hubbard ( $3d^n\bar{D}$ ) em  $\text{LaVO}_3$ , abre-se um *band gap*, pois a última flutuação de carga custa um valor alto de energia.

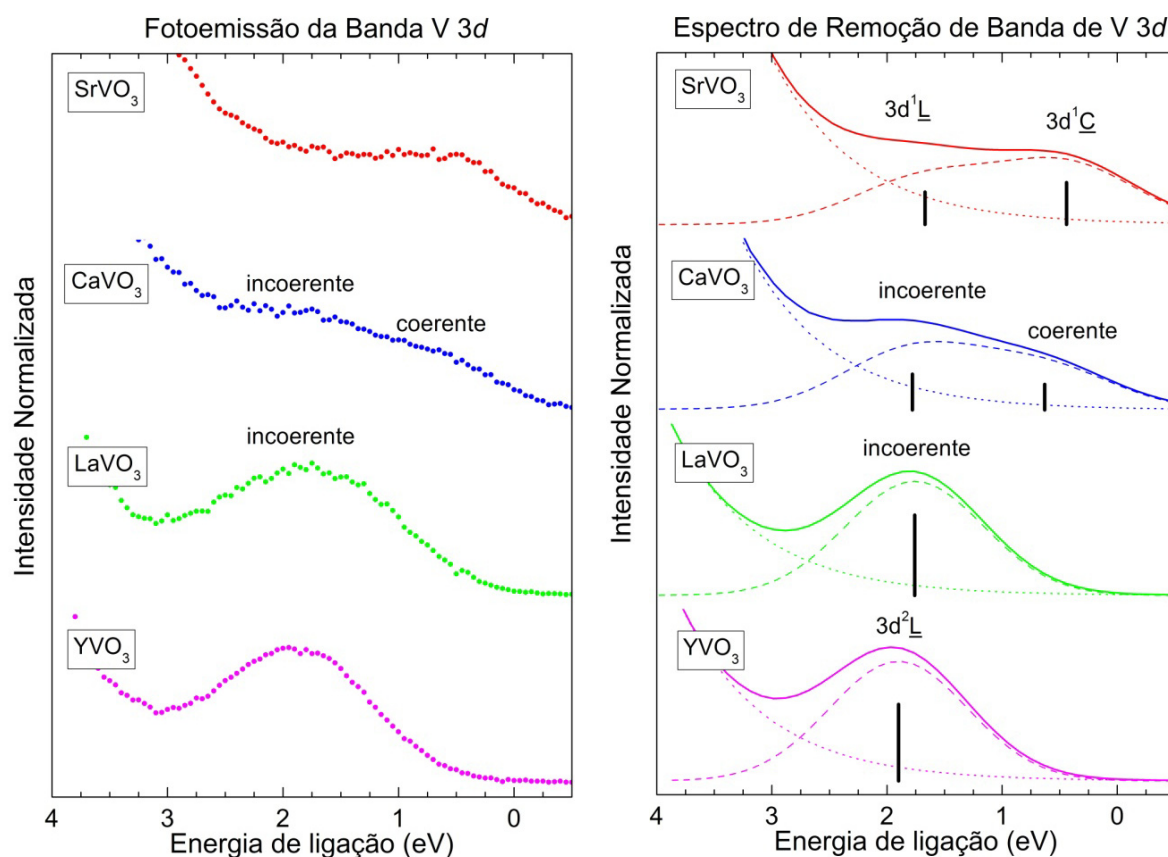


Figura 7.3: Espectro experimental de fotoemissão da região da banda de V 3d para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O espectro total de remoção (linha sólida) é a soma do espectro de calculado (linha tracejada) e um *background* integral (linha pontilhada). Os espectros de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresentam os picos coerente e incoerente, enquanto que os espectros de  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  apresentam apenas a estrutura incoerente.

A largura de uma banda está relacionada com a delocalização dos elétrons ao longo do sólido. O modelo de cluster estendido é um modelo localizado que trata apenas de forma efetiva a contribuição não-local. Evidentemente, esse modelo não consegue dar conta da largura das bandas. Por outro lado, o cálculo de estrutura de bandas baseado na aproximação de densidade local ou de gradiente generalizado (LDA ou GGA) não reproduz corretamente a estrutura eletrônica de sistemas fortemente correlacionados, por não incluir de forma correta os efeitos de correlação eletrônica. Apesar de suas limitações, este método produz uma boa estimativa da dispersão de banda de um elétron. A Figura 7.4 apresenta a densidade de

estados de caráter V 3d obtida através do cálculo de estrutura de bandas para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Os segmentos na figura referem-se à largura das bandas de V 3d que cruzam o nível de Fermi (zero de energia). O valor calculado para as larguras de banda diminui de aproximadamente 2,6 eV em  $\text{SrVO}_3$ , para 2,1 eV em  $\text{CaVO}_3$ , 1,4 eV em  $\text{LaVO}_3$ , e 1,1 eV em  $\text{YVO}_3$ . A redução na largura de banda pode ser diretamente relacionada com o aumento da distorção ortorrômbica através da série, mesmo que a separação das bandas devido ao ordenamento antiferromagnético também seja um fator em  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Os valores calculados para os compostos isolantes são surpreendentemente próximos do valor experimental observado para o pico incoerente. Mesmo assim, as mudanças observadas na largura de banda desta estrutura não estão sendo discutidas pelas teorias mais recentes.

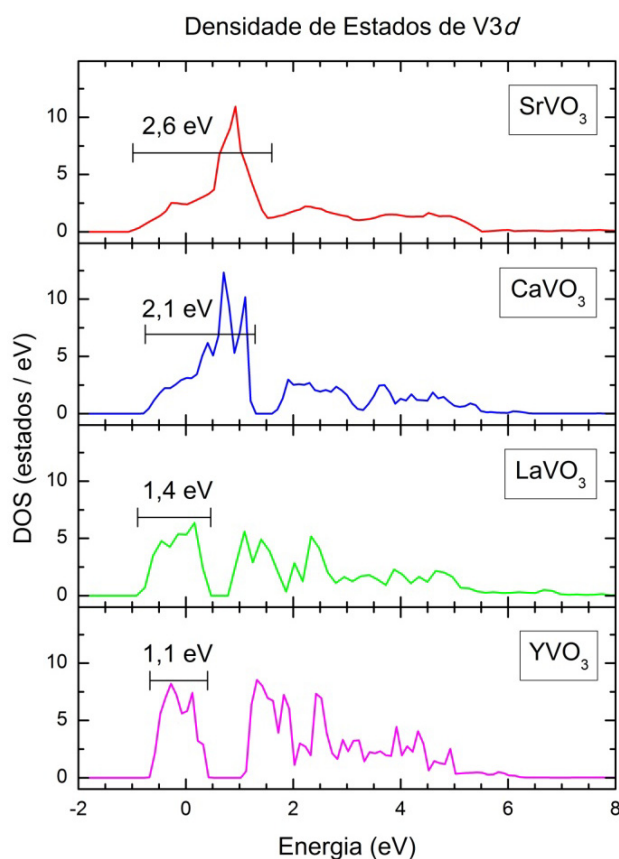


Figura 7.4: Densidade de estados calculada para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Os segmentos na figura referem-se à largura das bandas de V 3d de mais baixa energia.

### 7.2.2. Dependência do espectro de fotoemissão com a energia do fóton

A Figura 7.5 mostra o espectro de fotoemissão da banda de V 3d de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  para alta (1840 eV) e baixa energia de fóton (60 eV, retirado de K. Morikawa *et al.*, 1995). O espectro apresenta os picos coerente e incoerente. Em ambos os casos, é possível notar que a intensidade relativa do pico coerente aumenta à medida que aumenta a energia do fóton. Trabalhos anteriores associaram essa dependência entre o peso espectral e a energia do fóton com a mudança na profundidade de escape do fotoelétron, assim como com diferenças nos efeitos de correlação entre a região de superfície e a região de volume no sólido (A. Liebsch, 2003). De maneira simples, o pico coerente teria maior contribuição de volume e, portanto, teria maior intensidade para maiores energias de fóton.

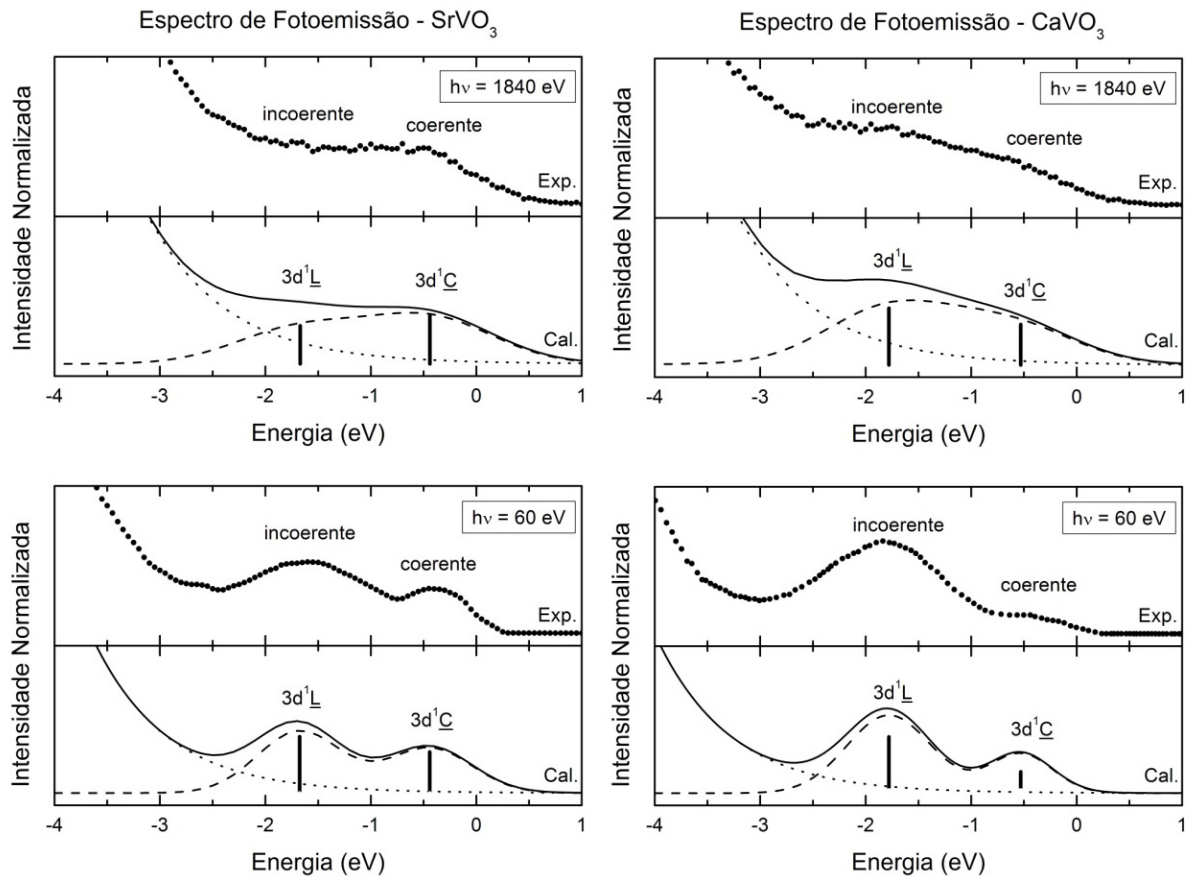


Figura 7.5: Espectro de fotoemissão da banda de V 3d de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  para alta (1840 eV) e baixa energia de fóton (60 eV, K. Morikawa *et al.*, 1995). Os cálculos na figura levam em conta a seção de choque de fotoionização dos níveis de V 3d e O 2p.

Por outro lado, os resultados do modelo de cluster estendido mostram que a estrutura incoerente apresenta caráter misto de V 3d e O 2p ( $3d^1\bar{L}$ ), enquanto que a estrutura coerente ( $3d^1\bar{C}$ ) possui caráter principal de V 3d. Por esse motivo, o fator que é explorado aqui é o da dependência do espectro de fotoemissão com a seção de choque de fotoionização. Os cálculos mostrados na Figura 7.5 levaram em conta as diferentes contribuições de V 3d e O 2p (vide Figura 7.1), as quais foram pesadas com suas respectivas seções de choque (J. J. Yeh e I. Lindau, 1985). De maneira geral, na região de energia entre 60 e 1840 eV as seções de choque caem com o aumento da energia do fóton. Porém, a seção de choque do nível de O 2p diminui mais drasticamente. Como a estrutura incoerente possui um caráter considerável de oxigênio, o resultado final é a aparente diminuição da intensidade relativa deste pico a altas energias.

Para uma faixa pequena de energia, como é o caso da região da banda de V 3d, a dependência do espectro de fotoemissão com a energia do fóton pode ser relacionada com a seção de choque. Contudo, aqui é necessário abrir um parêntese para mostrar que, para uma faixa maior de energia, algum outro fator também é determinante. A Figura 7.6 apresenta o espectro de fotoemissão de banda de valência de  $\text{LaVO}_3$  para as energias de He I (21,2 eV), He II (40,8 eV), Al  $K\alpha$  (1486,6 eV), retirados de K Maiti e D. D. Sarma, 2000, e 1840 eV.

O espectro de  $\text{LaVO}_3$  pode ser dividido em três contribuições: o fundo da banda de O 2p, composta de estados mistos de O 2p e V 3d com caráter ligante; o topo da banda do O 2p, formada quase exclusivamente por estados de O 2p não-ligantes; e a banda de V 3d. Os diferentes espectros apresentam uma variação, quase que contínua, em função da energia do fóton. Em particular, tanto a intensidade da região não-ligante da banda de O 2p, quanto a da banda de V 3d têm sua intensidade suprimida para maiores energias do fóton. De fato, para fotoemissão de altas energias, o espectro é dominado apenas pela contribuição ligante de O 2p – V 3d. Efeito semelhante pode ser observado no espectro de fotoemissão de  $\text{VO}_2$  (R. Eguchi *et al.*, 2008). Essas mudanças são surpreendentes e ainda não possuem explicação.

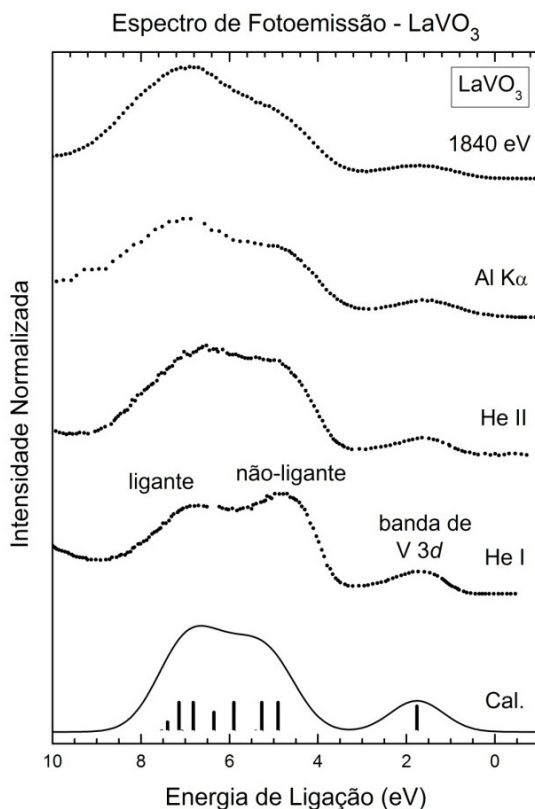


Figura 7.6: Espectro de fotoemissão de banda de valência de  $\text{LaVO}_3$  para diferentes energias de fóton (He I, He II,  $\text{Al K}\alpha$ , retirados de K Maiti e D. D. Sarma, 2000, e 1840 eV). O cálculo concorda com o espectro de He II, que é a região em que a seção de choque dos níveis de V 3d e O 2p são similares.

Por mais tentador que possa parecer, neste caso, a seção de choque não consegue explicar o efeito. O espectro calculado que é mostrado na Figura 7.6 não levou em conta a seção de choque de fotoionização relativa. Ele é muito semelhante ao espectro obtido para a energia de He II, na qual as seções de choque de V 3d e O 2p são similares. Para energias mais altas, a seção de choque relativa V 3d / O 2p aumenta, o que explicaria a diminuição da região não-ligante de O 2p. Porém, esse argumento não consegue explicar a diminuição simultânea da banda de V 3d. Assim, a dependência do peso espectral da banda de valência para o caso de intervalos maiores de energia ainda necessita alguma descrição mais apropriada.



### 7.3. ESTADOS DESOCUPADOS

#### 7.3.1. Comparação com absorção de raios-X (XAS) do nível O 1s

A Figura 7.7 mostra o espectro experimental e calculado de absorção de raios-X da borda de O 1s para SrVO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>. Devido à regra de seleção dipolar ( $\Delta J = \pm 1$ ) presente no processo de absorção, estes espectros correspondem a transições eletrônicas do nível de O 1s para estados desocupados de O 2p. Estes, por sua vez, estão misturados covalentemente com os diferentes estados dos metais.

Os espectros dos compostos metálicos SrVO<sub>3</sub> e CaVO<sub>3</sub> apresentam picos em  $\sim 529$  e  $\sim 531$  eV, os quais foram relacionados com a contribuição da banda de V 3d, separada nas sub-bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$ , respectivamente. Além disso, a estrutura acima de 535 eV foi atribuída à banda de Sr 4d / Ca 3d. A principal diferença entre estes dois espectros está na razão entre as intensidades dos picos  $t_{2g}$  e  $e_g$  ( $I_{t_{2g}}/I_{e_g}$ ), sendo maior em SrVO<sub>3</sub>.

Os espectros dos compostos isolantes LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub> apresentam picos em  $\sim 529,5$  e  $\sim 530,5$  eV, os quais foram relacionados com as bandas V 3d  $t_{2g}$  de spins majoritário e minoritário, respectivamente. A estrutura que se estende entre 531 e 535 eV foi atribuída às bandas  $e_g$  majoritária e minoritária. Esta, se sobrepõe à estrutura acima de 533 eV que foi relacionada com a contribuição da banda de La 5d / Y 4d.

A parte correspondente à banda de V 3d foi comparada com o espectro de adição de O 2p (contribuição azul nas Figuras 7.1 e 7.2). As transições foram transladadas rigidamente para levar em conta a energia de ligação do pico de O 1s. Na figura estão indicadas as configurações de maior contribuição para cada estado final.

O espectro de XAS de SrVO<sub>3</sub> apresenta dois picos em 528,8 e 531,1 eV, atribuídos à configuração 3d<sup>2</sup>. Estas estruturas estão relacionadas com a adição de um elétron de simetria  $t_{2g}$  ( $t_{2g}^2$ ) ou  $e_g$  ( $t_{2g}e_g$ ), respectivamente, e estão separadas em aproximadamente  $10Dq$ . Dentro de cada uma destas estruturas há duas contribuições provenientes dos spins majoritário e minoritário, que estão separadas por aproximadamente  $J$ . Note que há uma contribuição quase negligenciável da adição de um elétron coerente (3d<sup>1</sup>C) na região do primeiro pico. A

descrição do espectro de  $\text{CaVO}_3$  é similar à apresentada acima, porém os picos estão deslocados a maiores energias (529,1 e 531,2 eV). Além disso, a intensidade relativa destas estruturas é diferente, já que a interação entre os estados de  $\text{V } 3d$  e  $\text{O } 2p$  é afetada pelos diferentes valores das hibridizações  $pd\sigma$  e  $pd\pi$ , além dos parâmetros  $10Dq$  e  $J$ . Assim, os resultados do modelo de cluster estendido mostram que o formato do espectro de XAS do nível de  $\text{O } 1s$  é devido principalmente aos efeitos de campo cristalino e de troca.

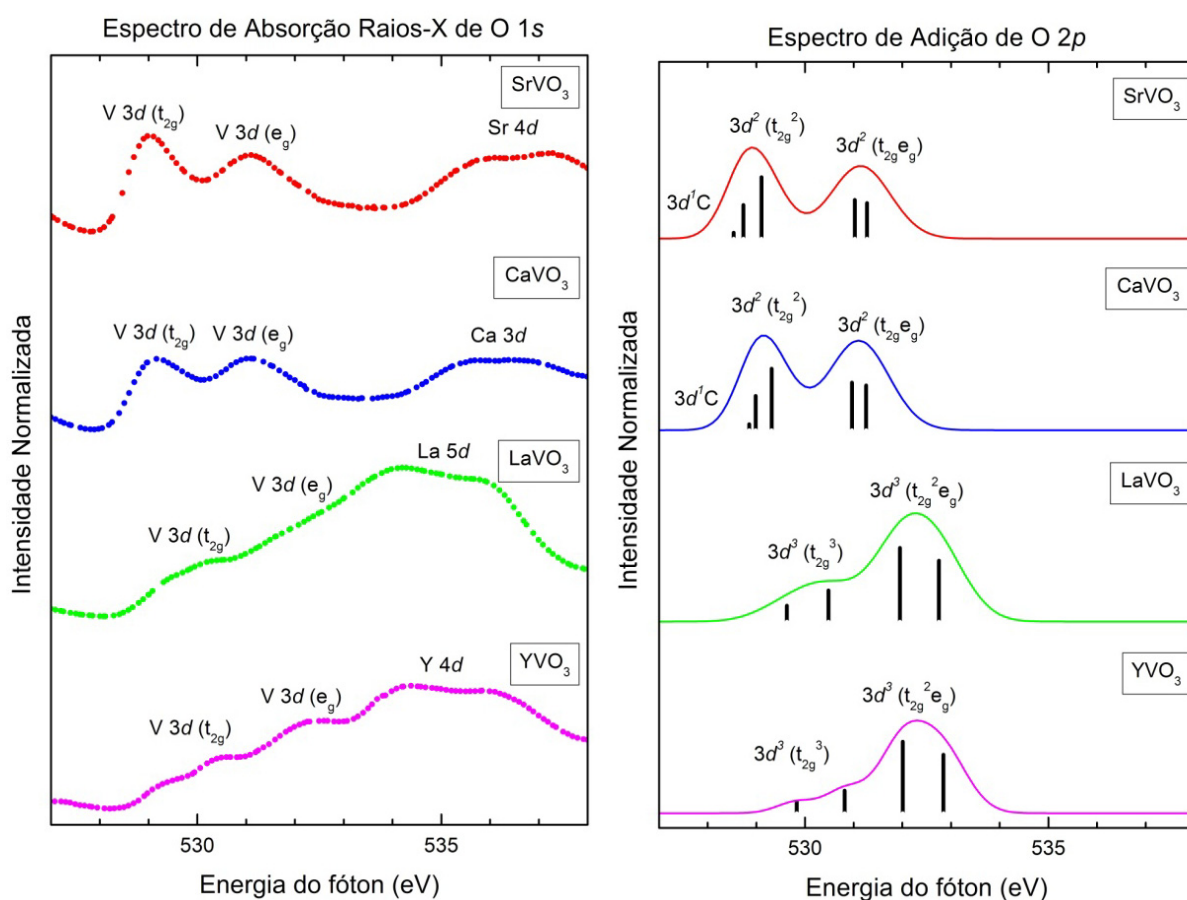


Figura 7.7: Espectro de absorção do nível de  $\text{O } 1s$  para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . A parte correspondente a banda de  $\text{V } 3d$  é comparada com o espectro de adição de  $\text{O } 2p$  obtido com o modelo de cluster estendido.

O espectro de XAS de  $\text{LaVO}_3$  também apresenta as seguintes estruturas atribuídas à configuração  $3d^3$ : os picos em 529,4 e 530,3 eV foram relacionados à adição de um elétron  $t_{2g}$  ( $t_{2g}^3$ ) majoritário e minoritário, respectivamente; enquanto que a estrutura de 531,9 a 532,7 eV foi atribuída à adição de um elétron  $e_g$  ( $t_{2g}^2e_g$ ) majoritário e minoritário. As sub-bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$  estão separadas por aproximadamente  $10Dq$ , enquanto que as contribuições dos diferentes spins estão separadas por aproximadamente  $2J$ . A descrição do espectro de  $\text{YVO}_3$  é similar ao

apresentado acima, porém os picos estão deslocados a maiores energias (529,7 eV, 530,8 eV e de 532,0 a 532,8 eV). Novamente, os resultados mostram que o formato do espectro de XAS do nível de O 1s é devido principalmente aos efeitos de campo cristalino e de troca.

### 7.3.2. XAS vs. BIS

Chegado este ponto, é interessante comparar a técnica de XAS com outra que também acesse os estados desocupados. O painel superior da Figura 7.8 mostra os resultados experimentais de XAS para  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$ , apresentados na seção anterior, enquanto que o painel inferior, mostra o espectro experimental de *bremsstrahlung isochromat* (BIS), retirado de K. Morikawa *et al.*, 1995. Os respectivos cálculos também são mostrados na figura. A técnica de BIS é um caso especial da fotoemissão inversa (IPES). Como o nome sugere, o processo é o inverso da fotoemissão: elétrons são bombardeados em uma amostra, os quais são freados (do alemão, *bremsen* - "freiar") até atingirem estados desocupados, emitindo fótons (do alemão, *strahlung* - "radiação"). O fato é que estes espectros de BIS foram obtidos com uma energia de 1486,6 eV e, por esse motivo, refletem preferencialmente estados desocupados de V 3d.

Os espectros de XAS de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresentam dois picos que estão relacionados com as bandas de V 3d  $t_{2g}$  e  $e_g$ . Estas estruturas são reproduzidas pelo modelo de cluster estendido. Note, novamente, que a contribuição coerente ( $3d^1C$ ) é fortemente suprimida nestes espectros. Os espectros de BIS também apresentam duas estruturas entre  $\sim 0$  e  $\sim 1$  eV e entre  $\sim 2$  e  $\sim 3$  eV que também são relacionadas com as bandas de V 3d  $t_{2g}$  e  $e_g$ . Agora, o modelo de cluster mostra que a contribuição coerente ( $3d^1C$ ) é relativamente maior que na técnica de XAS, porém não é dominante.

Usualmente, o primeiro pico no espectro de XAS em óxidos de metais de transição é mais proeminente que no espectro de BIS. Isso ocorre, pois os elementos de matriz envolvidos nas probabilidades de transição são diferentes em cada técnica. Mais especificamente, a técnica de XAS acessa estados desocupados de O 2p, enquanto que o espectro de BIS reflete principalmente estados de V 3d. De qualquer forma, ambas as técnicas apresentam similaridades: (i) o peso espectral e seu formato são dominados por efeitos de

troca e de campo cristalino; e (ii) a contribuição coerente não é tão influente quanto na parte desocupada.

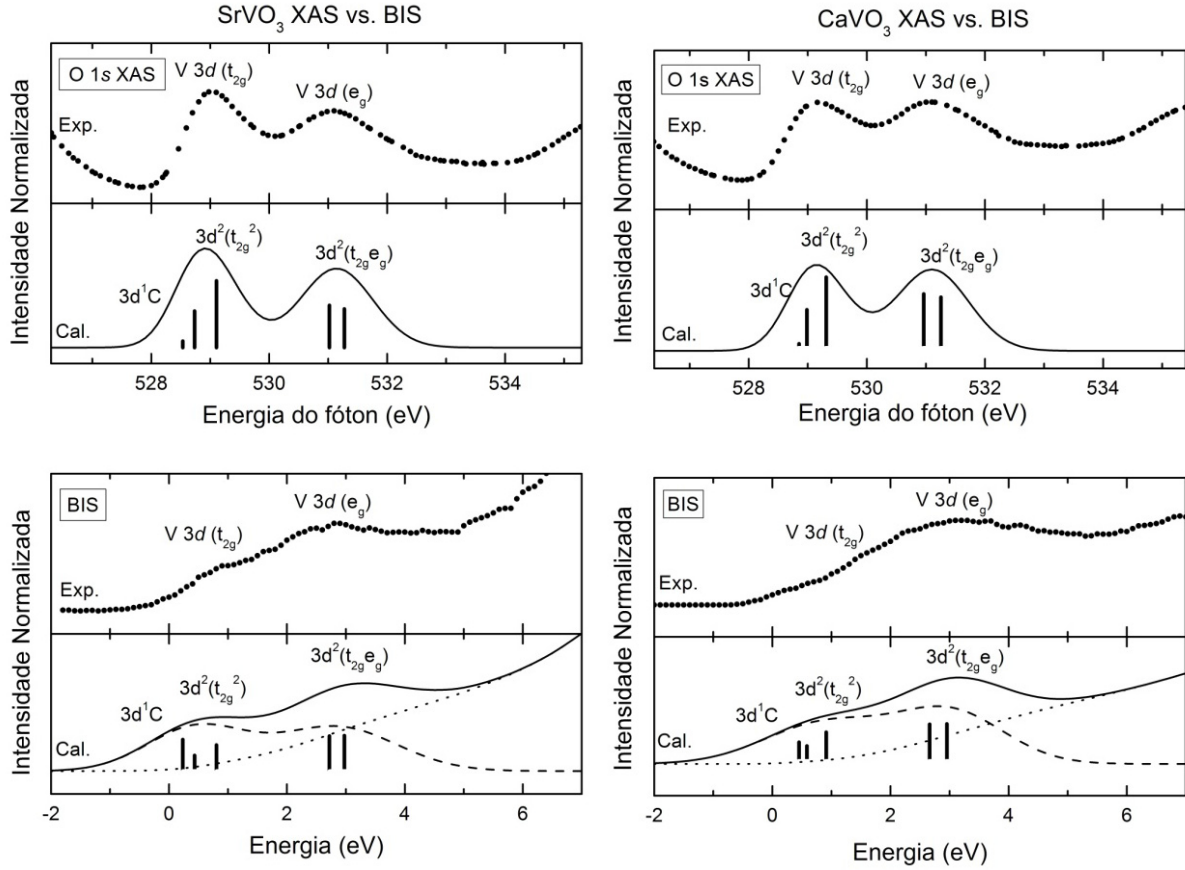


Figura 7.8: Espectro de adição calculado de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  comparado aos espectros experimentais de XAS e *bremstrahlung isochromat* (retirado de K. Morikawa *et al.*, 1995). O espectro de BIS (linha cheia) é a soma do espectro de adição calculado e pesado com as seções de choque (linha tracejada) com um *background* integral (linha pontilhada).

## 7.4. COMPARAÇÃO COM DMFT

O peso espectral de óxidos de vanádio também foi estudado pela *dynamical mean-field theory* (DMFT) (A. Georges *et al.*, 1996). Recentemente, esse método foi comparado com resultados experimentais de fotoemissão (PES) e absorção de raios-X (XAS) do nível de O 1s para a série de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  (I. A Nekrasov *et al.*, 2005).

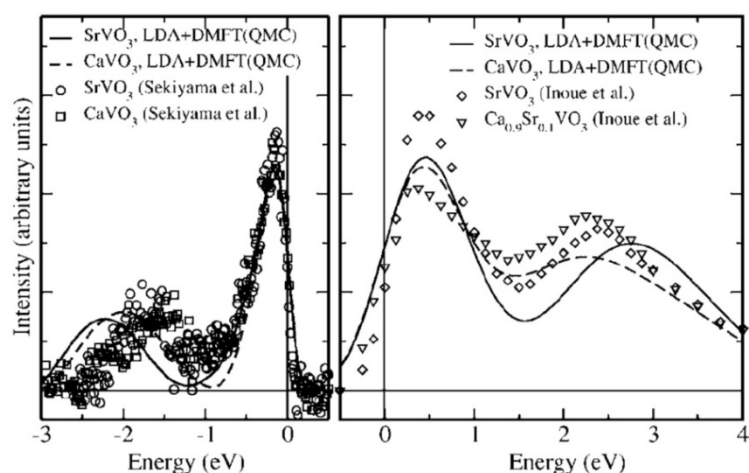


Figura 7.9: Comparação do peso espectral obtido através da DMFT com espectros de fotoemissão e de absorção de raios-X, retirado de I. A Nekrasov *et al.*, 2005.

O painel esquerdo da Figura 7.9 mostra a comparação entre a parte ocupada do peso espectral calculado e o espectro de PES. A estrutura coerente é atribuída à parte ocupada do pico de quasi-partícula, enquanto que o pico incoerente é relacionado com a *lower Hubbard band* ( $3d^{n-1}$ ). Por sua vez, o painel direito da Figura 7.9 mostra a comparação entre a parte desocupada do peso espectral calculado e o espectro de XAS do O 1s. O primeiro pico é atribuído à parte desocupada do pico de quasi-partícula, enquanto que o segundo pico é relacionado com a *upper Hubbard band* ( $3d^{n+1}$ ). Em ambas as partes do espectro, as mudanças nas intensidades relativas dos picos são atribuídas à distorção cristalográfica ou à mudança na razão  $U/W$  entre os compostos. Consequentemente, a contribuição do pico de quasi-partícula sumiria se o composto fosse isolante.

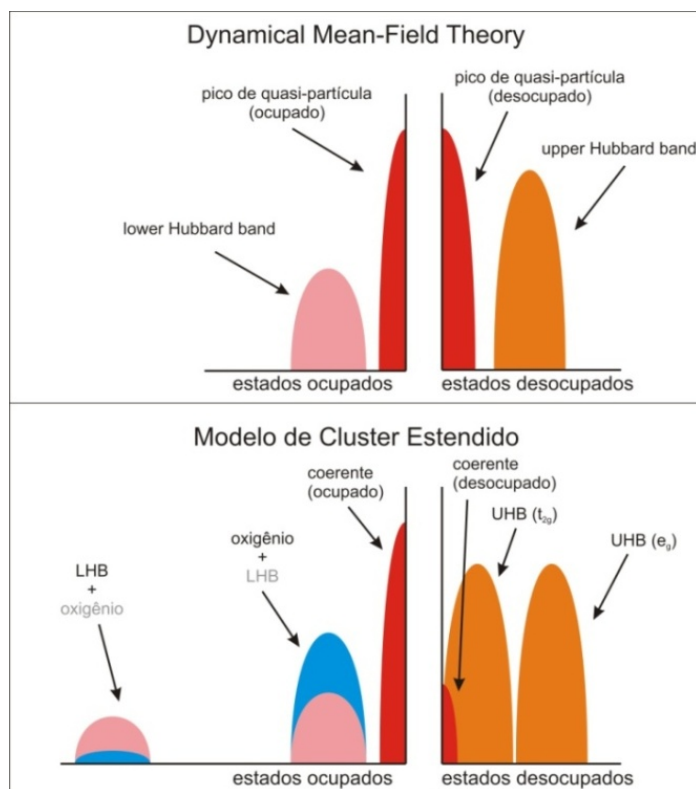


Figura 7.10: Interpretação dos espectros ocupado e desocupado pelo método de DMFT e pelo modelo de cluster estendido.

A Figura 7.10 faz um apanhado geral das interpretações dos espectros ocupado e desocupado pelo método de DMFT e pelo modelo de cluster estendido. Os resultados do modelo de cluster estendido são conceitualmente diferentes do método de DMFT. Na parte ocupada, a estrutura coerente é atribuída à blindagem coerente, enquanto que o pico incoerente é relacionado com uma contribuição de elétrons de oxigênio adicionado de uma pequena contribuição do metal de transição (“*lower Hubbard band*”). A verdadeira LHB aparece a mais altas energias. Na parte desocupada, as estruturas são atribuídas às sub-bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$  do metal de transição (“*upper Hubbard bands*”), enquanto que a contribuição coerente é suprimida. Consequentemente, a contribuição dos elétrons coerentes sumiria quando o composto fosse isolante.

De fato, a DMFT não consegue interpretar as estruturas de mais alta energia da parte ocupada, principalmente se a comparação for com um espectro de nível interno (vide Capítulo 6). Além disso, a interpretação da parte desocupada dada pela DMFT não está correta. Se a interpretação apresentada no painel superior da Figura 7.10 fosse correta, compostos isolantes apresentariam apenas uma estrutura na parte desocupada. A Figura 7.11

apresenta o espectro de absorção de raios-X do nível de O 1s do composto SrTiO<sub>3</sub>. Este composto apresenta dois picos em seu espectro, mesmo sendo um isolante de banda (com configuração 3d<sup>0</sup>).

Finalmente, a mudança nas intensidades relativas das estruturas do espectro próximo ao nível de Fermi é relacionada com a diferença no *hopping* dos elétrons coerentes na parte ocupada do espectro. Na parte desocupada, esta mudança é atribuída a como as diferentes simetrias ( $t_{2g}$  e  $e_g$ ) do metal de transição se conectam com os estados de oxigênio. Estes resultados mostram a importância dos estados de O 2p para a descrição correta de óxidos de metais de transição.

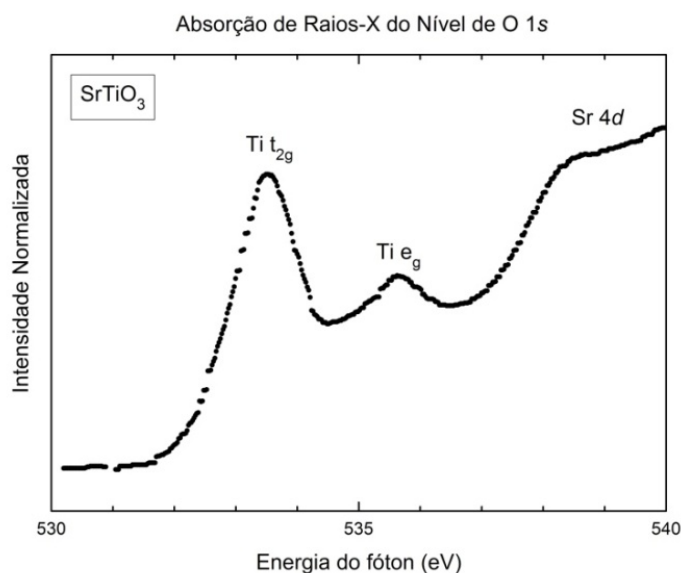


Figura 7.11: Espectro de absorção de raios-X do nível de O 1s para o composto SrTiO<sub>3</sub>. Mesmo sendo isolante, o espectro apresenta duas estruturas que são corretamente atribuídas às sub-bandas de Ti  $t_{2g}$  e  $e_g$ .

## 8. RESULTADOS - PROPIEDADES ÓPTICAS

Neste capítulo, são mostrados os espectros de condutividade óptica para os compostos de  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ , calculados através do modelo de cluster estendido. Além disso, a condutividade óptica é comparada com o espectro de absorção de raios-X, mostrando uma correlação entre ambos. Os resultados referentes a este capítulo são encontrados em R. J. O. Mossaneke *et al.*, 2009b.



## 8.1. DISTRIBUIÇÃO DE PESO ESPECTRAL

A Figura 8.1 apresenta a estrutura eletrônica calculada dos compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O espectro total é a combinação dos estados de remoção (banda de valência) e dos estados de adição (banda de condução).

O espectro de remoção apresenta as bandas de  $\text{O } 2p$ , de  $-8$  a  $-3$  eV, e as bandas de  $\text{V } 3d$ , de  $-3$  a  $0$  eV. As bandas de  $\text{O } 2p$  não se modificam muito através da série e são formadas basicamente por: uma região ligante, em aproximadamente  $-7$  eV, constituída de uma mistura de estados de  $\text{V } 3d$  e  $\text{O } 2p$ , e uma região quase pura de estados de  $\text{O } 2p$  não-ligantes, em aproximadamente  $-5$  eV. Por outro lado, as bandas de  $\text{V } 3d$  mudam drasticamente dos sistemas metálicos de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  para os sistemas isolantes de  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . As bandas de  $\text{V } 3d$  metálicas apresentam um pico incoerente, em  $-1.6$  eV, e um pico coerente, em  $-0.4$  eV. Este último desaparece nos compostos isolantes, enquanto que o pico incoerente se move para maiores energias de ligação, em aproximadamente  $-1.9$  eV. É importante notar que o peso espectral na região ocupada da banda de  $\text{V } 3d$  segue a mesma tendência observada em cálculos de LDA+DMFT (E. Pavarini et al., 2004; M. de Raychaudhury et al., 2007).

O espectro de adição apresenta as bandas desocupadas de  $\text{V } 3d$ , de  $0$  a  $5$  eV, as quais são separadas por campo cristalino e interação de troca. Nos compostos metálicos, estas bandas são separadas nas sub-bandas  $t_{2g}$  ( $\sim 0.5$  eV) e  $e_g$  ( $\sim 3$  eV). Além disso, a contribuição coerente aparece logo acima do nível de Fermi, na região da sub-banda  $t_{2g}$ . Esta componente desaparece nos compostos isolantes e as sub-bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$  são deslocadas para maiores energias, em aproximadamente  $2$  e  $4$  eV, respectivamente. O supressão da contribuição coerente, tanto no espectro de adição, como no de remoção é responsável pela abertura do *band gap* nos compostos  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ .

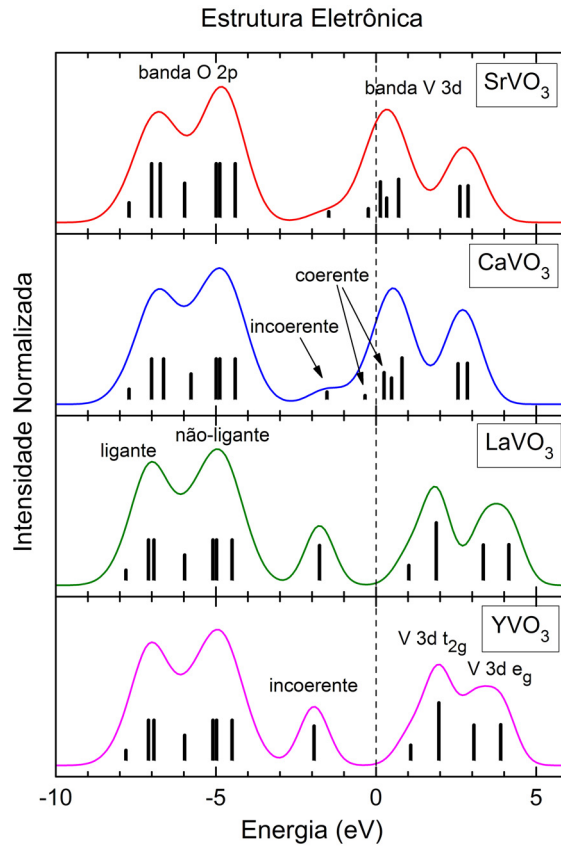


Figura 8.1: Estrutura eletrônica calculada para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O espectro é composto dos estados de remoção e adição. A banda de O  $2p$  é formada por uma região de mistura de estados O  $2p$ -V  $3d$  ligantes e uma região de estados de O  $2p$  não-ligantes. A banda de V  $3d$  ocupada contém os picos incoerente e coerente. Este último desaparece na fase isolante. A banda de V  $3d$  desocupada é separada por efeitos de troca e de campo cristalino nas sub-bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$ .

## 8.2. CONDUTIVIDADE ÓPTICA

A Figura 8.2 apresenta os espectros de condutividade óptica  $\sigma(\omega)$  experimentais, retirados de M. Kasuya *et al.*, 1993; H. Makino *et al.*, 1998; T. Arima e Y. Tokura, 1995, e calculados para os compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Estes espectros correspondem a transições eletrônicas de estados ocupados na banda de valência para estados desocupados na banda de condução.

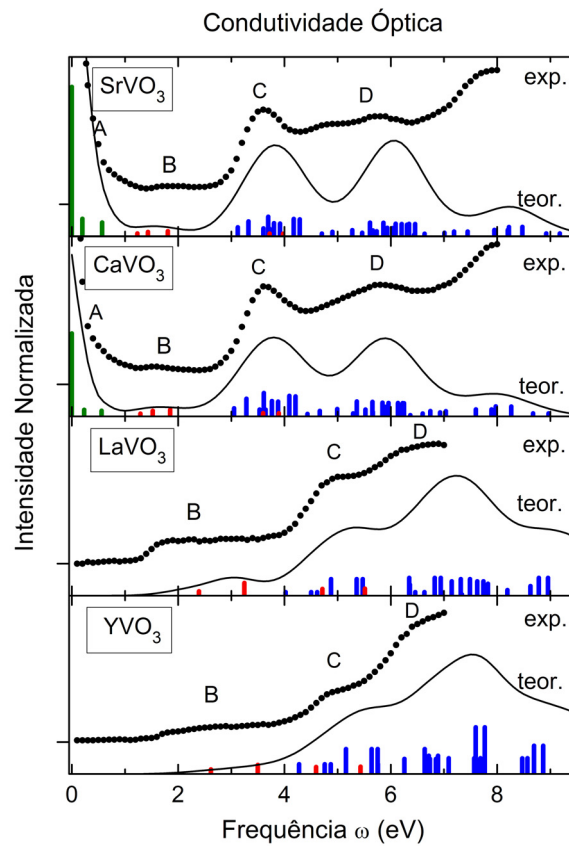


Figura 8.2: Condutividade óptica de  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O espectro experimental foi retirado de M. Kasuya *et al.*, 1993; H. Makino *et al.*, 1998; T. Arima e Y. Tokura, 1995. O espectro metálico apresenta: a estrutura de Drude (A), uma contribuição fraca (B), e as transições de transferência de carga (C e D). O pico de Drude desaparece na fase metálica, resultando em um *gap* óptico de aproximadamente 1,5 eV.

A condutividade óptica dos compostos metálicos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresenta uma singularidade em  $\omega = 0$ . Esta estrutura abaixo de 1,0 eV é conhecida como a estrutura de Drude (A), e é atribuída a transições de elétrons livres no nível de Fermi. Como consequência,

está relacionada com o caráter metálico. Como esperado a intensidade e largura desta componente é maior em  $\text{SrVO}_3$  do que em  $\text{CaVO}_3$ . Isto foi atribuído à maior contribuição da correlação para a massa efetiva  $m^*$  dos elétrons em  $\text{CaVO}_3$  (H. Makino *et al.*, 1998). O espectro ainda apresenta uma estrutura fraca (B) em aproximadamente 1,7 eV e estruturas de transferência de carga muito mais intensas (C e D) em 3,5 e 5,5 eV, respectivamente.

Por outro lado a estrutura de Drude desaparece na condutividade óptica dos compostos  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ , indicando a transição de fase metal-isolante. A primeira contribuição (B) encontra-se em aproximadamente 1,5 eV e define o valor do *gap* óptico, cuja intensidade é um pouco maior do que nos compostos metálicos. Finalmente, as estruturas mais intensas de transferência de carga (C e D) são deslocadas para aproximadamente 5,0 e 6,5 eV, respectivamente.

Como foi abordado no Capítulo 5, em modelos de rede (em que há muitos sítios), a condutividade óptica é relacionada com a transformada de Fourier da função de correlação corrente-corrente. Porém, o modelo de cluster estendido é um modelo local, já que trata a parte não-local de maneira efetiva. Para estes casos, a condutividade óptica  $\sigma(\omega)$  é dada pela convolução entre os estados de remoção  $A^{N-I}(\omega)$  e de adição  $A^{N+I}(\omega)$ . Assim, supõe-se que a estrutura eletrônica é localizada, ou que ela é a mesma em todos os pontos da rede. A condutividade óptica dos compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  foi calculada (Figura 8.2) utilizando a convolução entre os estados de remoção e adição apresentados na Figura 8.1. Além disso, foram consideradas apenas transições entre simetrias permitidas por regra de seleção dipolar.

O pico de Drude (A) é atribuído a transições intra-banda entre as partes ocupada e desocupada dos estados coerentes (verde). A maior intensidade desta estrutura em  $\text{SrVO}_3$  é explicada pela maior contribuição dos estados coerentes neste material. Por outro lado a contribuição regular para o espectro de condutividade óptica é quase todo dado por transições inter-atômicas do tipo p-d. A estrutura fraca (B) é atribuída a transições do pico incoerente na banda de valência para estados desocupados de V  $3d$  com simetria  $t_{2g}$  (vermelho), enquanto que as transições para estados desocupados com simetria  $e_g$  aparecem escondidas na região da estrutura mais intensa (C). As transições de transferência de carga (C e D) têm sua principal origem nos estados não-ligantes no topo da banda de O  $2p$ . Estas estruturas representam pulos para estados desocupados de V  $3d$  com simetria  $t_{2g}$  e  $e_g$ , respectivamente. Adicionalmente,

transições entre estados ligantes de O  $2p$ -V  $3d$  e estados desocupados de V  $3d t_{2g}$  também contribuem para a estrutura D. Finalmente, a separação de energia das estruturas de transferência de carga (C e D) é atribuída ao efeito de campo cristalino ( $10Dq$ ).

Nota-se que o limiar das estruturas C e D no espectro de condutividade óptica escala com a energia de transferência de carga  $\Delta$ . O valor deste parâmetro é 2,0 eV para  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  e 4,0 eV para  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Então, o aumento de  $\Delta$  explica a diferença na posição destas estruturas nos compostos isolantes. Finalmente, nota-se que a posição de energia experimental dos picos é menor que os valores calculados. Esta discrepância pode ser atribuída a efeitos excitônicos, que não estão incluídos no cálculo.

### 8.3. TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

A Figura 8.3 compara a condutividade óptica experimental, retirada de M. Kasuya *et al.*, 1993; H. Makino *et al.*, 1998; T. Arima e Y. Tokura, 1995, com o espectro de absorção de raios-X do nível de O 1s de SrVO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>. A discussão sobre estes é apresentada no capítulo anterior. O espectro de XAS foi transladado para levar em conta a energia de ligação do nível de O 1s, bem como o limiar das transições de transferência de carga. As estruturas no espectro de XAS correspondem às estruturas de transferência de carga na condutividade óptica. Este fato já fora notado para a série de Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (H. F. Pen *et al.*, 1999).

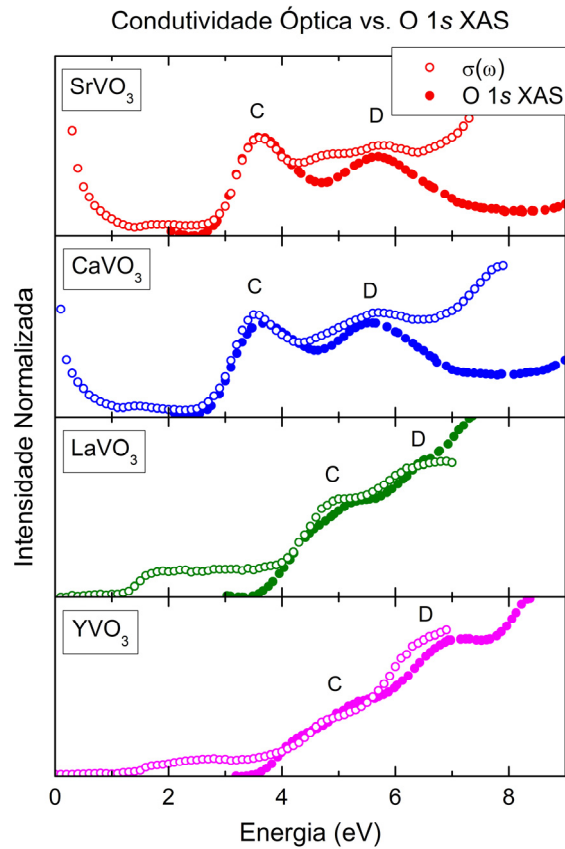


Figura 8.3: Comparação do espectro de O 1s de absorção de raios-X e de condutividade óptica, retirados de M. Kasuya *et al.*, 1993; H. Makino *et al.*, 1998; T. Arima e Y. Tokura, 1995. Há uma correspondência na região de transferência de carga do espectro, pois ambos representam transições para estados desocupados de V  $t_{2g}$  e V  $e_g$ .

Esta correspondência soa razoável, já que ambos os espectros correspondem a transições entre estados ocupados e a banda de condução. A diferença está no fato de que no espectro de XAS o elétron tem origem no nível interno de O  $1s$ , enquanto que no espectro de condutividade óptica o elétron vem principalmente da região não-ligante no topo da banda de O  $2p$ . Além disso, esta correspondência aparenta ser uma característica universal em óxidos de metais de transição. Este fato pode ser corroborado por uma simples inspeção nos espectros de vanadatos (I. H. Inoue *et al.*, 1994; H. Makino *et al.*, 1998), cupratos (S. Uchida *et al.*, 1991; C. T. Chen *et al.*, 1991) e manganitas (M. Abbate *et al.*, 1992; J. H. Jung *et al.*, 1997), por exemplo.

#### 8.4. COMPARAÇÃO COM A DMFT

Estes materiais foram descritos inicialmente usando o modelo de Hubbard com semi-preenchimento dentro da aproximação de *dynamical mean-field theory* de uma banda (DMFT) (M. J. Rozenberg *et al.*, 1995). A estrutura eletrônica é descrita em termos da *lower Hubbard band* e *upper Hubbard band* e do pico de quasi-partícula, no caso metálico, como mostrado no painel superior da Figura 8.4. Dentro deste modelo, o pico de Drude foi atribuído a excitações intra-banda da quasi-partícula, enquanto que as estruturas de maior energia a transições envolvendo as bandas de Hubbard (M. J. Rozenberg *et al.*, 1995), como ilustrado no painel inferior da Figura 8.4.

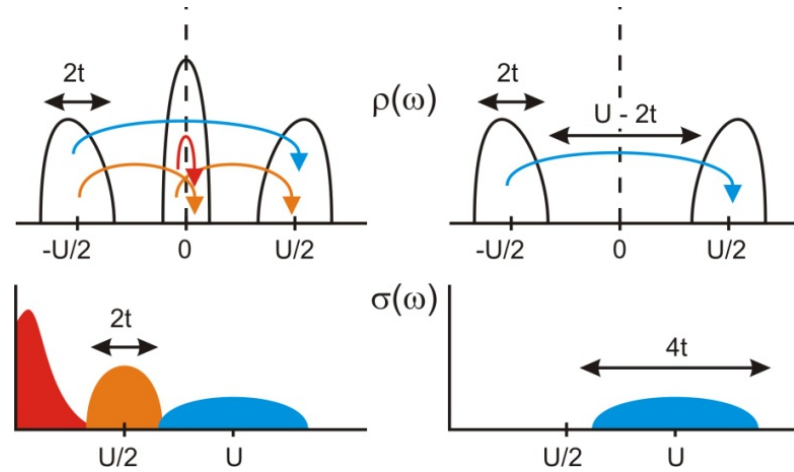


Figura 8.4: Estrutura eletrônica e condutividade óptica dentro do modelo de DMFT de uma banda para sistema metálico ou isolante. O pico de Drude (vermelho) é atribuído a excitações intra-banda do pico de quasi-partícula, enquanto que as estruturas de maior energia (laranja e azul) são relacionadas a transições envolvendo as bandas de Hubbard.

A Figura 8.5 apresenta as diferentes contribuições da condutividade óptica calculada para  $\text{SrVO}_3$ . Os resultados do modelo de cluster estendido mostram a contribuição do pico de Drude e das transições  $d-d$  de Mott-Hubbard na parte de menor frequência do espectro. Porém, as transições  $p-d$  de transferência de carga são muito mais intensas e dominam o espectro a altas frequências. De fato a contribuição correspondente ao esquematizado na Figura 8.4 é apenas a soma das curvas verde e vermelha. Como o sistema apresenta dezoito elétrons  $p$  e apenas um elétron  $d$ , era de se esperar que as transições dominantes fossem do



tipo  $p-d$ . Além disso, o formato desta região é determinado pelos efeitos de troca e de campo cristalino dentro das bandas de V  $3d$ .

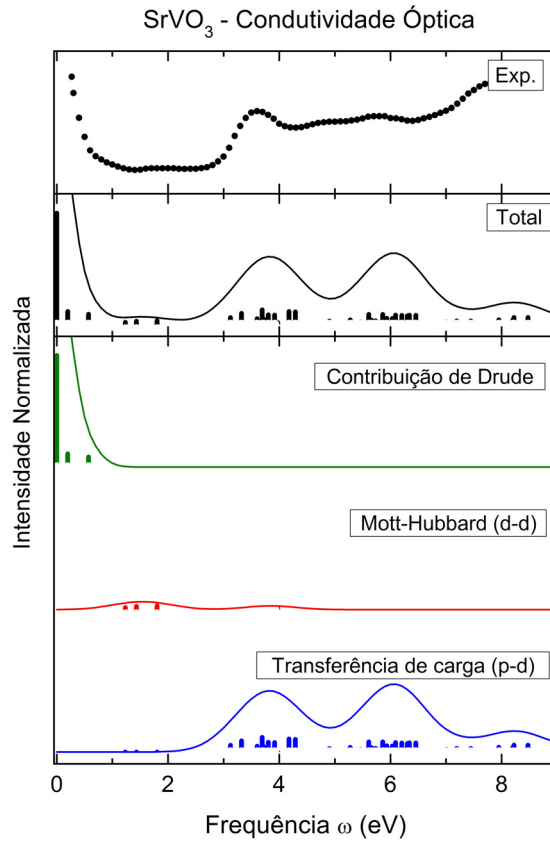


Figura 8.5: Diferentes contribuições para o espectro de condutividade óptica calculado para o composto SrVO<sub>3</sub>. As transições de transferência de carga dominam o espectro a maiores energias.

## 9. RESULTADOS – ABSORÇÃO DE RAIOS-X

Este capítulo mostra os resultados experimentais para a absorção de raios-X das bordas de O  $1s$  e V  $2p$ . Os espectros da borda  $K$  de oxigênio são apresentados em uma faixa maior de energia do que no Capítulo 7 e são comparados com o cálculo de estrutura de bandas, o qual é discutido abaixo. Por outro lado, os espectros da borda  $L_2$  e  $L_3$  de vanádio são comparados com os resultados do cálculo de multipletos.

## 9.1. ABSORÇÃO DE RAIOS-X DO NÍVEL DE O 1s

Como dito no capítulo 4, a dispersão das bandas de O 2p é maior que a interação intra-atômica presente neste caso. Assim, pode-se considerar que a técnica de absorção de raios-X do nível de O 1s mapeia, em primeira aproximação, o caráter de O 2p da estrutura eletrônica desocupada do sistema. Estes, por sua vez, estão misturados covalentemente com os diferentes estados dos metais. Por outro lado, os resultados do modelo de cluster estendido para os compostos SrVO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub> (vide Capítulos 7 e 8) mostraram que os efeitos de correlação eletrônica são importantes para a estrutura eletrônica na região de estados ocupados (banda de valência), porém não são dominantes na região de estados desocupados (banda de condução). Dessa forma, a comparação de espectros de absorção de raios-X deste nível com cálculos de estrutura de banda obtidos através da teoria do Funcional da Densidade (DFT), a qual não descreve corretamente os efeitos de correlação, soa razoável. Esta técnica possui a vantagem de considerar a dispersão dos elétrons através dos efeitos da distorção cristalográfica.

### 9.1.1. Cálculo de estrutura de bandas

A Figura 9.1 apresenta as densidades de estados (DOS) total e parcial calculadas para os compostos SrVO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>, separadas nas diferentes contribuições de *spin* (*up* e *down*). O nível de Fermi define o zero de energia, separando estados ocupados (energia negativa) de estados desocupados (energia positiva). Em todos os sistemas, a banda entre -8 e -2 eV é formada majoritariamente por estados de O 2p. O topo desta banda é formado quase que exclusivamente por estados não-ligantes de O 2p, enquanto que o fundo da banda é formado por uma mistura covalente entre estados de O 2p e de V 3d. A banda de V 3d aparece entre -1 e 5 eV. Pela simetria octaédrica presente ao redor do íon de vanádio, os dez orbitais 3d se separam em duas simetrias: entre -1 e 2 eV estão os estados com simetria  $t_{2g}$ , enquanto que entre 2 e 5 eV estão os estados com simetria  $e_g$ . Finalmente, a contribuição *d* e *f* dos íons de Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> e Y<sup>3+</sup> aparecem a mais altas energias, porém vão se sobrepondo cada vez mais ao final da banda  $e_g$  de V 3d, principalmente nos compostos LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>.

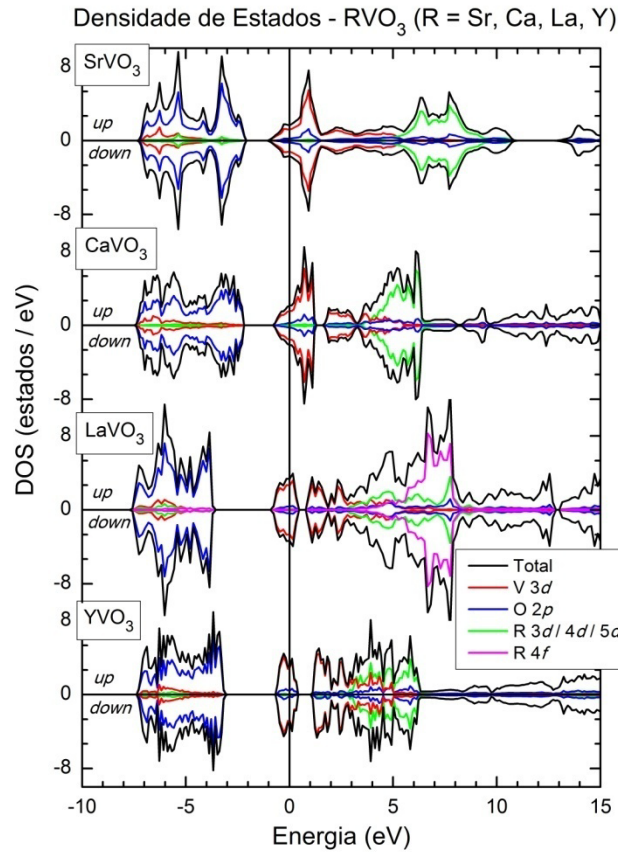


Figura 9.1: Densidades de estados total e parcial de  $SrVO_3$ ,  $CaVO_3$ ,  $LaVO_3$  e  $YVO_3$  obtida a partir do cálculo de estrutura da bandas, separadas nas diferentes contribuições de *spin* (*up* e *down*). A aproximação de LDA / GGA não trata corretamente os efeitos de muitos corpos, o que resulta em um caráter metálico para todos os sistemas.

O fato de a aproximação de LDA / GGA não tratar de maneira correta a correlação eletrônica fica claro na região de energia próxima ao nível de Fermi. Os cálculos para os compostos  $LaVO_3$  e  $YVO_3$  preveem erroneamente um caráter metálico aos sistemas, já que o nível de Fermi cruza uma região de DOS não-nula. Além disso, o cálculo não consegue reproduzir para os compostos metálicos  $SrVO_3$  e  $CaVO_3$  a dupla estrutura na região ocupada (picos coerente e incoerente). De qualquer forma, o efeito da distorção cristalográfica através da série fica evidente na medida em que a largura da banda  $t_{2g}$  de V 3d que cruza o nível de Fermi diminui de  $SrVO_3$  até  $YVO_3$  (como explicado no Capítulo 7).

### 9.1.2. Comparação com o espectro experimental

O espectro experimental de XAS do nível de O 1s será comparado à densidade de estados desocupada de caráter de O 2p. Isso leva em conta ignorar os efeitos de interação do buraco de nível interno com os estados de valência. No entanto, no caso especial das perovskitas, o efeito de monopolo elétrico resultante da criação deste buraco ainda é relevante para uma comparação realista. Nestas estruturas, as bandas  $e_g$  dos metais de transição possuem uma largura relativamente grande, pois os orbitais têm um alinhamento que torna a interação entre elétrons V 3d e O 2p grande (Figura 9.2). Assim interação com o efeito de monopolo do buraco de nível interno é maior neste caso.

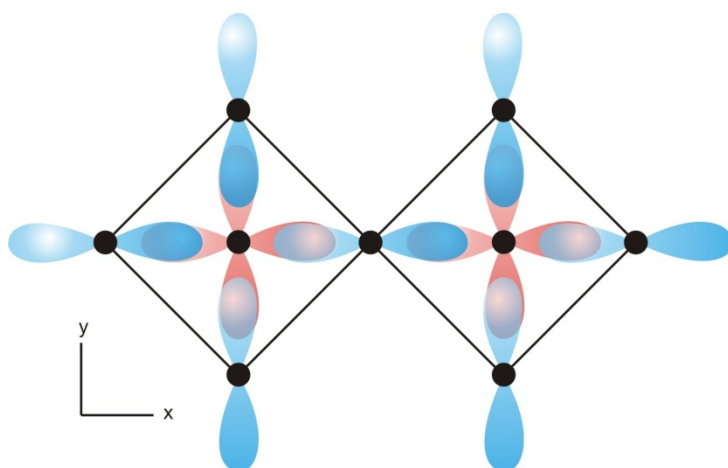


Figura 9.2: Orbitais  $d_{x^2-y^2}$  (vermelho) do metal transição e  $p_x$  e  $p_y$  (azul) do oxigênio na estrutura perovskita. O alinhamento destes orbitais (o mesmo é válido para os orbitais  $d_{z^2}$  e  $p_z$ ) faz com que a banda  $e_g$  tenha uma largura relativamente grande, o que aumenta sua interação com o efeito de monopolo do buraco de nível interno.

O efeito da criação desse buraco pode ser interpretado como um potencial positivo que é “ligado” no nível interno. Por sua vez, este potencial certamente afeta a posição de energia dos estados desocupados. Este efeito, descrito pictoricamente na Figura 9.3, é tratado como descrito abaixo.

O peso espectral  $A_0(\omega)$  obtido através da DOS de caráter O 2p do cálculo de estrutura de bandas dá origem a uma função de Green  $G_0(\omega)$  através das seguintes relações:

$$A_0(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_0(\omega)); \quad \text{Re}(G_0(\omega)) \xleftrightarrow{\text{Kramers-Kronig}} \text{Im}(G_0(\omega)) \quad [9.1]$$

O potencial do buraco de nível interno  $V$  é tratado perturbativamente, via equação de Dyson:

$$G(\omega) = G_0(\omega) + G_0(\omega)V G_0(\omega) + G_0(\omega)V G_0(\omega)V G_0(\omega) + \dots$$

$$G(\omega) = (1 - G_0(\omega)V)^{-1} G_0(\omega) \quad [9.2]$$

A partir da função de Green  $G(\omega)$ , obtém-se o peso espectral final (similar à Eq. 9.1). De fato, como os estados de V 3d com simetria  $e_g$  estão ligados mais fortemente aos estados do oxigênio que os estados com simetria  $t_{2g}$ , ou que os estados de V 4sp e R 3d/4d/5d, suas respectivas contribuições para o espectro foram separadas e um potencial  $V$  diferente foi considerado em cada caso:  $V(e_g) = 0,4$  eV,  $V(t_{2g}) = 0,2$  eV,  $V(4sp) = V(R_{nd}) = 0,1$  eV (D. -Y. Cho *et al.*, 2007):

$$G^i(\omega) = (1 - G_0^i(\omega)V^i)^{-1} G_0^i(\omega); \quad i = t_{2g}, e_g, R_{nd}, V_{4sp} \quad [9.3]$$

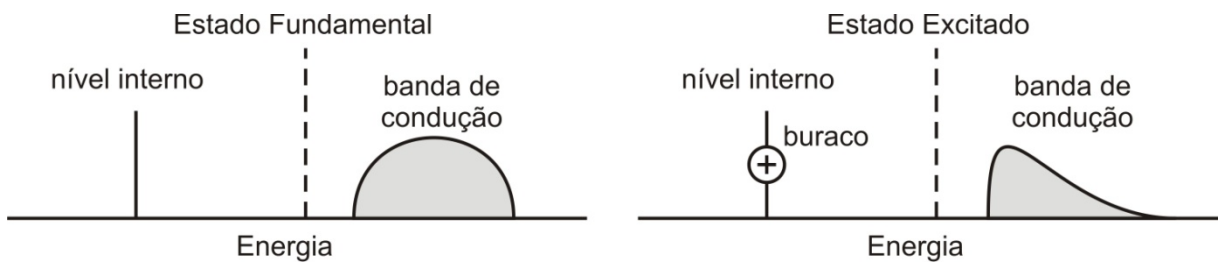


Figura 9.3: Efeito do buraco do nível interno causado pela técnica de XAS. Este buraco atua como um potencial efetivo positivo que altera a estrutura eletrônica.

A Figura 9.4 apresenta os espectros experimentais de absorção de raios-X do nível de O 1s comparados com a DOS de caráter de O 2p acrescida do efeito do buraco no nível interno para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$ . O espectro final calculado foi convolucionado com uma gaussiana para simular a resolução experimental.

O espectro de XAS do composto metálico  $\text{SrVO}_3$  apresenta um pico em 529 eV, que foi relacionado com a banda de V 3d com simetria  $t_{2g}$ , e um pico em 531 eV atribuído à banda com simetria  $e_g$ . A estrutura entre 534 e 539 eV é relacionada com estados de Sr 4d, enquanto que a estrutura entre 540 e 547 eV é atribuída à estados de V 4sp. No espectro de  $\text{CaVO}_3$ , a posição dos picos  $t_{2g}$  e  $e_g$  é ligeiramente mais alta (529,1 e 531,2 eV) e sua intensidade relativa é alterada. Também contribuem ao espectro os estados de Ca 3d e V 4sp (533 – 538 eV e 540 – 547 eV).

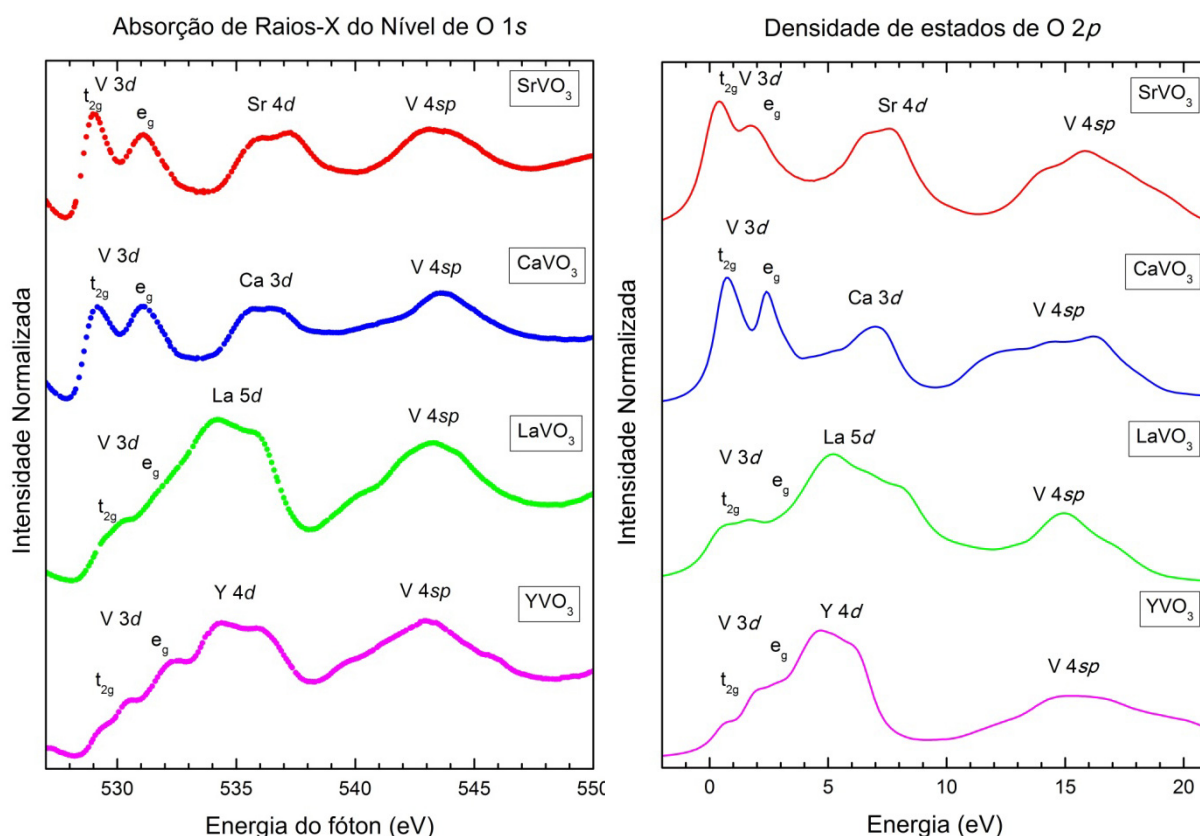


Figura 9.4: Espectro experimental de absorção de raios-x do nível de O 1s para  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . Este espectro é comparado com a densidade de estados de caráter O 2p obtido do cálculo de estrutura de bandas, acrescido do efeito de buraco de nível interno.

O espectro de XAS do composto isolante  $\text{LaVO}_3$  apresenta dois picos em 529,4 e 530,3 eV que são atribuídos aos diferentes spins da sub-banda de V 3d  $t_{2g}$ . A estrutura entre 531 e 534 eV está relacionada à contribuição da sub-banda de V 3d  $e_g$ . Sobrepostos a esta última contribuição, e se estendendo até 538 eV estão os estados de La 5d, enquanto que os estados de V 4s aparecem entre 539 e 547 eV. O espectro de  $\text{YVO}_3$  é semelhante ao descrito acima. Apenas os estados de V 3d, e em especial os com simetria  $e_g$ , aparecem com melhor resolução, já que neste caso a banda de Y 4d é menor que a de La 5d.

Se a comparação do espectro experimental com os cálculos de estrutura de bandas não tem um acordo perfeito, a semelhança entre a posição de energia e as intensidades relativas é surpreendente. Além disso, todas as atribuições das estruturas do espectro experimental concordam com estes resultados. Lembre que, mesmo na aproximação de GGA (um passo além da aproximação LDA), os efeitos de muitos corpos não são tratados exatamente. Dessa forma, não se esperaria nenhum resultado expressivo para o estudo de sistemas fortemente correlacionados. Porém, efeitos de correlação eletrônica não são tão importantes para os estados desocupados neste caso. Este fato fica claro com a justificativa de que os sistemas em questão apresentam um ou dois elétrons de valência ( $3d^1$  ou  $3d^2$ ). Isso significa que há muito “espaço” para elétrons, que venham a ocupar a banda de condução (nove ou oito orbitais vazios), se acomodarem, o que reduz a correlação efetiva.

Mesmo obtendo um caráter metálico para todos os compostos, a única correção que foi feita ao estado fundamental obtido no cálculo, foi a inclusão do efeito do buraco de nível interno. Este efeito está mostrado na Figura 9.5 para o composto  $\text{SrVO}_3$ . Os estados desocupados de caráter de O  $2p$  foram separados nas diferentes misturas com os estados dos metais (linhas tracejadas). Note que a comparação da DOS sem a inclusão do potencial do buraco é mais pobre, em especial para os estados misturados com a sub-banda  $e_g$  (azul). Como dito anteriormente, na estrutura de perovskita, os orbitais com simetria  $e_g$  estão todos alinhados nas direções de ligação V – O – V. Assim, estes estados têm maior hibridização com os estados de O  $2p$ , apresentando uma maior largura de banda. Da mesma forma, o potencial de caroço atua de maneira mais forte nestes mesmos estados, fazendo com que eles apareçam mais estreitos no espectro experimental.



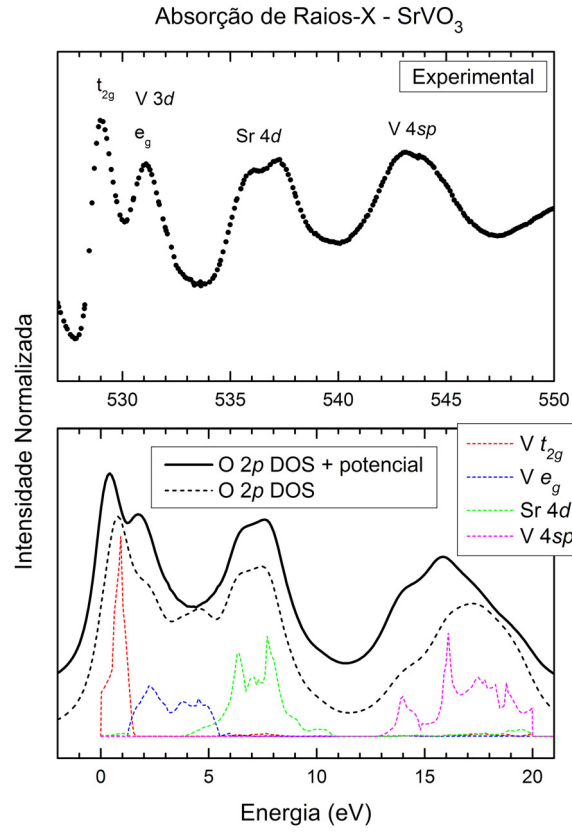


Figura 9.5: Espectro de XAS de  $\text{SrVO}_3$  comparado com a densidade de estados desocupada de caráter  $O\ 2p$ , antes (linha tracejada) e depois (linha cheia) da inclusão do potencial do buraco.

## 9.2. ABSORÇÃO DE RAIOS-X DO NÍVEL DE V 2p

A Figura 9.6 apresenta os espectros de absorção de raios-X do nível de V 2p para os compostos SrVO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>. Devido às regras de seleção dipolares, estes espectros correspondem a transições do nível de V 2p para estados desocupados de V 3d. Em todos os casos, o espectro apresenta duas estruturas largas entre 512 e 520 eV e entre 520 e 527 eV. Elas correspondem, em primeira aproximação, aos níveis de V 2p<sub>3/2</sub> e V 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente, já que as interações entre o nível interno e os elétrons de valência são da mesma ordem de grandeza que a separação causada pelo acoplamento spin-órbita.

Os espectros de V 2p também apresentam um deslocamento químico, o qual pode ser visto mais claramente na parte 2p<sub>3/2</sub> do espectro. Em SrVO<sub>3</sub> e CaVO<sub>3</sub>, o pico principal aparece em 518,3 eV, enquanto que em LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub> a estrutura correspondente é deslocada para 516,5 eV, aproximadamente. O deslocamento químico é causado pela mudança no potencial eletrostático médio do íon de vanádio que está intimamente relacionado com a mudança na valência do composto. Assim, o pico de V 2p é deslocado para maiores energias quanto maior for o estado nominal de valência (V<sup>4+</sup> para Sr(Ca)VO<sub>3</sub>, e V<sup>3+</sup> para La(Y)VO<sub>3</sub>).

O fato de as interações V 3d-3d e V 2p-3d serem grandes se comparadas com a largura da banda de V 3d também afeta o espectro de absorção, já que implica em efeitos de multipletos fortes. Assim, a formação deste espectro é dependente de quais estados finais podem ser acessados pelas regras de seleção dipolares. Portanto, o formato do espectro depende também de qual é a simetria presente no estado fundamental.

A Figura 9.6 também apresenta os espectros de absorção de V 2p para os compostos SrVO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub> calculados por multipletos atômicos. Os espectros correspondem a transições de um estado fundamental determinado  $|\psi_{GS}\rangle = \alpha|2p^6 3d^n\rangle + \beta|2p^6 3d^{n+1}\underline{L}\rangle$  para todos os possíveis estados finais permitidos pela regra de seleção dipolar  $|\psi_{FS}^i\rangle = \alpha_i|2p^5 3d^{n+1}\rangle_i + \beta_i|2p^5 3d^{n+2}\underline{L}\rangle_i$ , os quais foram projetados em uma simetria octaédrica. O cálculo assumiu a parte d do estado fundamental como t<sub>2g</sub><sup>1</sup> (<sup>2</sup>T<sub>2</sub>) para SrVO<sub>3</sub> e CaVO<sub>3</sub> e t<sub>2g</sub><sup>2</sup> (<sup>3</sup>T<sub>1</sub>) para LaVO<sub>3</sub> e YVO<sub>3</sub>. As integrais de Slater foram reduzidas de 80% do seu valor obtido por cálculos de Hartree-Fock para representar efeitos de blindagem intra atômica.

Os parâmetros necessários para este cálculo ( $\Delta$ ,  $U$ ,  $T$  e  $10Dq$ ) são iguais aos utilizados no modelo de cluster, apresentados na seção 5.1.4. Os estados finais discretos foram convolucionados com uma função Lorentziana para simular o alargamento devido ao tempo de vida e com uma função Gaussiana para simular o alargamento experimental. Os espectros calculados possuem um acordo relativamente bom o que indica que as características dos estados fundamentais de cada composto se assemelham às escolhidas para o cálculo. Novamente, o formato dos espectros de absorção (efeitos de multipletto) é determinado pelas interações spin-órbita, e pela valência e simetria do estado fundamental de cada composto.

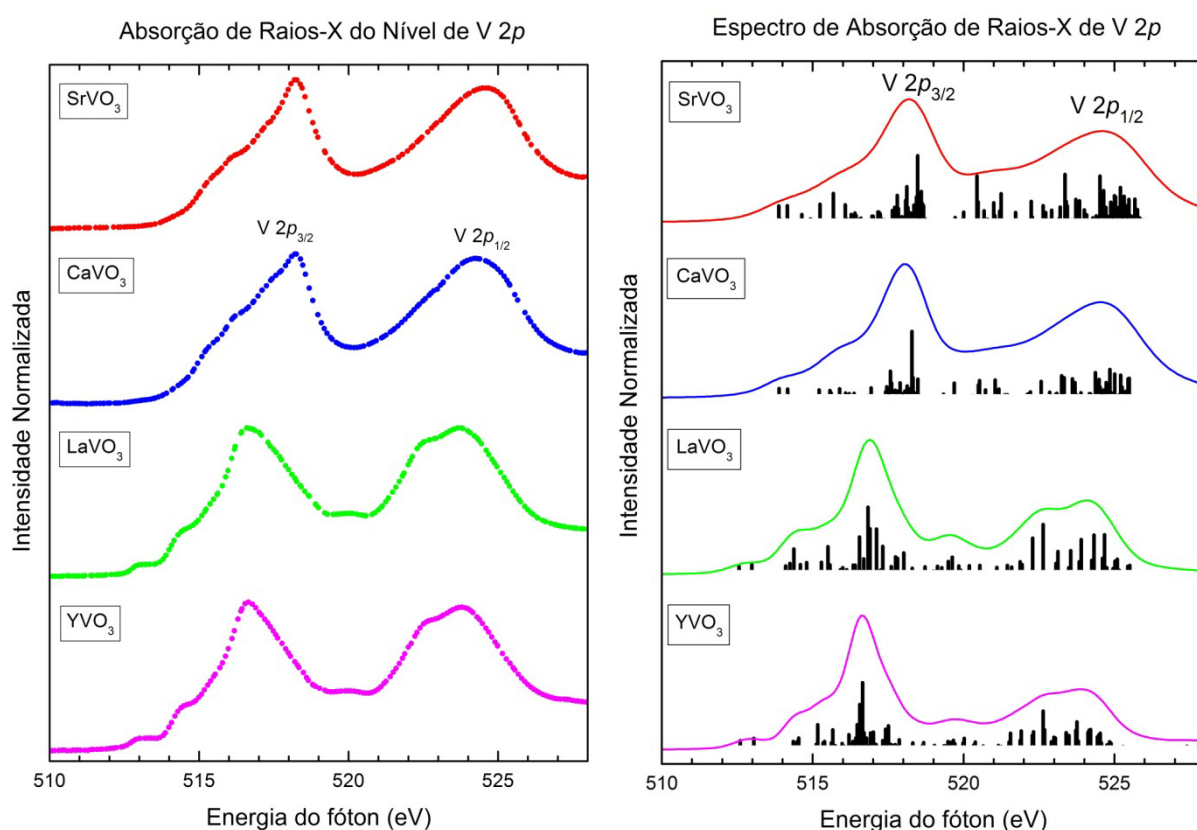


Figura 9.6: Espectro experimental e calculado de absorção de raios-X do nível de V 2p para os compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . O formato dos espectros é determinado pelas interações spin-órbita, e pela valência e simetria do estado fundamental de cada composto. Além disso, a covalência entre os estados de V 3d e O 2p possui papel importante.

Além dos fatores citados acima, o papel da covalência entre os elétrons de V 3d e O 2p para o formato do espectro, através da inclusão de estados do tipo  $3d^{n+k}\underline{L}^k$  aos estados fundamental e final, também pode ser discutido. A Figura 9.7 apresenta o espectro experimental de absorção de raios-X do nível de V 2p para o composto  $\text{SrVO}_3$ , o qual é comparado a cálculos feitos em diversas condições: No painel (b), o cálculo se refere ao já

apresentado e discutido na Figura 9.6, em que se incluem estados do tipo  $3d^{n+k}\underline{L}^k$ . No painel (c), o cálculo corresponde a ignorar as flutuações vindas do oxigênio. Em ambos os casos, as integrais de Slater foram reduzidas a 80% de seu valor *ab initio*. Quando a contribuição do oxigênio é negligenciada há um aparente incremento das interações entre o nível interno e os elétrons de valência. Este efeito é visto mais claramente na transferência de peso espectral do nível de  $V 2p_{3/2}$  para o de  $V 2p_{1/2}$ , a qual é maior no espectro do painel (c). Então, a influência dos estados de  $O 2p$  estaria relacionada com a blindagem das interações  $V 2p$ - $V 3d$ . De fato, o painel (d) mostra o espectro calculado sem as flutuações vindas do oxigênio, mas agora com as integrais de Slater reduzidas a 60% do seu valor *ab initio*. Desta forma, o espectro calculado volta a se parecer com o resultado experimental, o que corrobora com a conclusão acima.

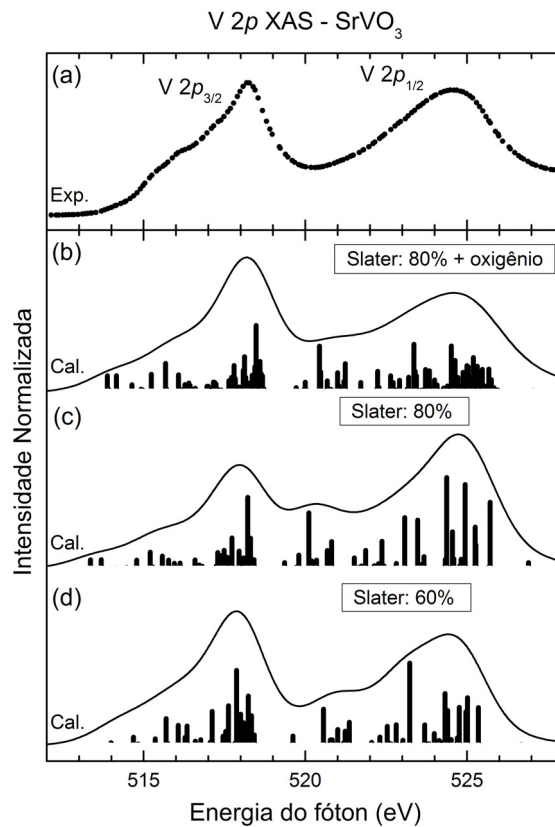


Figura 9.7: Espectro experimental de absorção de raios-X do nível de  $V 2p$  para o composto  $SrVO_3$  comparado a cálculos feitos em condições diferentes.

## CONCLUSÕES

Esta tese estudou transições de fase metal-isolante em óxidos de vanádio. Particularmente, foram investigadas as mudanças na estrutura eletrônica devido à substituição química nos compostos  $\text{SrVO}_3$  –  $\text{CaVO}_3$  –  $\text{LaVO}_3$  –  $\text{YVO}_3$ . Estes sistemas são compostos terminais de séries que apresentam tanto controle de largura de banda, quanto controle de preenchimento de banda. A estrutura eletrônica destes compostos foi estudada por meio de técnicas de espectroscopia de fotoemissão e de absorção de raios-X. Os espectros experimentais foram interpretados através de cálculos teóricos, os quais incluíram, em especial, um modelo de cluster estendido. Este estudo combinou técnicas experimentais e teóricas, em que os diversos espectros foram reproduzidos utilizando-se um mesmo conjunto de parâmetros. A principal motivação para este estudo foi a apresentação de uma nova interpretação das estruturas presentes nos espectros que fosse coerente com as mudanças através das transições de fase. Além disso, procurou-se evidenciar os ingredientes necessários para obter uma descrição correta da estrutura eletrônica.

Os resultados para a fotoemissão de raios-X mostraram que estes óxidos de vanádio possuem estruturas de alta energia em seu espectro que não são compatíveis com a classificação no regime de Mott-Hubbard. Cada estrutura nos espectros de fotoemissão foi relacionada a um canal de blindagem diferente. Da mesma forma, as mudanças através da transição de fase metal-isolante foram atribuídas à substituição da flutuação de carga coerente na fase metálica, pela blindagem de Mott-Hubbard. Finalmente, os resultados mostraram tendências similares na mudança de peso espectral tanto no espectro de nível interno, quanto no de banda de valência: (i) A substituição de  $\text{SrVO}_3$  por  $\text{CaVO}_3$ , que ocasiona um controle de largura de banda, provoca uma transferência de peso espectral entre os picos coerente e incoerente na banda de valência, e entre a estrutura de menor energia e o pico principal no nível interno. (ii) A substituição de  $\text{CaVO}_3$  por  $\text{LaVO}_3$ , que reflete um controle de preenchimento de banda, provoca a supressão de flutuações metálicas, fazendo com que tanto o pico coerente no espectro de banda de valência, quanto a estrutura de menor energia no nível interno percam peso espectral e movam-se para regiões de maior energia de ligação. (iii) A substituição de  $\text{LaVO}_3$  por  $\text{YVO}_3$ , o que provoca novamente um controle de largura de banda, mostra uma diminuição na largura do pico incoerente que permanece na banda de

valência. Estas evidências mostram a necessidade de se incluir os estados de oxigênio na descrição da estrutura eletrônica destes óxidos de vanádio.

O espectro próximo ao nível de Fermi para os compostos estudados foi calculado e separado nas suas diferentes contribuições. As flutuações de carga de menor energia através do nível de Fermi mostraram que os compostos  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  são metais correlacionados, enquanto que os sistemas  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  são isolantes do tipo  $p-d$ . Os estados ocupados foram comparados com o espectro de fotoemissão da banda de V  $3d$ , enquanto que os estados desocupados foram comparados com absorção de raios-X (XAS) e *bremsstrahlung isochromat spectra* (BIS). Os resultados mostraram que a banda de V  $3d$  ocupada apresenta uma contribuição importante de estados de O  $2p$ , além da contribuição coerente, a qual aparece apenas na fase metálica. Por outro lado, o espectro desocupado é dominado por efeitos de campo cristalino, que separam as diferentes contribuições das sub-bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$ , e por efeitos de troca, que resultam nas diferentes contribuições de spin majoritário e minoritário. Além disso, a contribuição coerente nos estados desocupados é negligenciável no espectro de XAS e não é dominante no espectro de BIS, mostrando que os efeitos de correlação não são tão importantes como na parte ocupada do espectro.

O espectro de condutividade óptica também foi obtido com o modelo de cluster, a partir da convolução de estados ocupados e desocupados. Os espectros de  $\text{SrVO}_3$  e  $\text{CaVO}_3$  apresentam a contribuição de Drude para frequências nulas, típica de sistemas metálicos, enquanto que os espectros de  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$  apresentam um *gap* óptico da ordem de 1 eV. Além disso, o espectro é dominado por flutuações do tipo  $p-d$ . A comparação com resultados experimentais mostra que somente os efeitos de correlação não são suficientes para reproduzir as estruturas presentes no espectro e que é necessário incluir efeitos de troca e de campo cristalino. Os resultados também mostraram uma correspondência entre a região de transferência de carga dos espectros de condutividade óptica e de XAS, os quais são usualmente tratados de maneira independente.

Os espectros de absorção de raios-X (XAS) dos níveis de O  $1s$  e de V  $2p$  foram estudados por meio de cálculos de estrutura de banda e de multipletos atômicos, respectivamente. A comparação com o espectro do nível de O  $1s$  necessitou da inclusão do efeito de monopolo do buraco de nível interno. Os resultados mostraram um acordo relativamente bom, o que evidenciou realmente a menor importância dos efeitos de correlação

na parte desocupada. Estes espectros são importantes, pois revelam parâmetros como o campo cristalino e a interação intra-atômica dos compostos estudados, além de evidenciar a covalência entre os estados de O  $2p$  e V  $3d$ . Os cálculos de multipletos para o nível de V  $2p$  incluíram flutuações com origem nos íons de oxigênio, o que é de fundamental importância para um bom acordo com os espectros experimentais. Estes espectros revelam, através dos efeitos de multipletos, as características do estado fundamental dos compostos estudados já que dependem do ambiente químico ao redor do íon de vanádio.

A mensagem final desta tese pode ser resumida nos seguintes tópicos: (i) a substituição química provoca um controle de largura de banda ou de preenchimento de banda e provoca mudanças distintas na estrutura eletrônica de óxidos de vanádio; (ii) óxidos de vanádio não podem ser classificados no regime de Mott-Hubbard; (iii) as estruturas presentes nos diferentes espectros podem ser relacionadas com os diferentes canais de blindagem (flutuações eletrônicas) presentes nas fases metálica ou isolante; (iv) a estrutura eletrônica ocupada é dominada por efeitos de correlação, enquanto que a estrutura eletrônica desocupada é dominada por efeitos de campo cristalino e de troca; (v) há uma correspondência, que aparenta ser universal para óxidos de metais de transição entre os espectros ópticos de nível interno e de banda de valência; e finalmente (iv) para se descrever corretamente a estrutura eletrônica destes compostos é necessário não somente a inclusão da correlação eletrônica nos estados do metal de transição, mas também a inclusão dos estados do oxigênio e dos efeitos de campo cristalino e de troca.

## REFERÊNCIAS

- A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, e M. Takano, *Phys. Rev. B* **45**, 1561 (1992).
- A. E. Bocquet, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Matoba, e S. Anzai, *Phys. Rev. B* **52**, 13838 (1995).
- A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, Y. Tokura, e M. Onoda, *Phys. Rev. B* **53**, 1161 (1996).
- A. Erbil, G. S. Cargill III, R. Frahm, e R. F. Boehme, *Phys. Rev. B* **37**, 2450 (1988).
- A. Fujimori, I. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, K. Takegahara, e F. M. F. de Groot, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1796 (1992).
- A. Fujimori e F. Minami, *Phys. Rev. B* **30**, 957 (1984).
- A. Fukushima, F. Iga, I. H. Inoue, K. Murata, Y. Nishihara, *J. Phys. Soc. Jap.* **63**, 409 (1994).
- A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, e M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- A. Liebsch, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 096401 (2003).
- A. Krol, C. J. Sher, e Y. H. Kao, *Phys. Rev. B* **42**, 3829 (1990).
- B. L. Henke, J. Liesegang, e S. D. Smith, *Phys. Rev. B* **19**, 3004 (1979).
- C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, W. M. C. Foulkes, M. Schuler, S.-W. Cheong, A. S. Cooper, L. W. Rupp, Jr., B. Batlogg, Y. L. Soo, Z. H. Ming, A. Krol, e Y. H. Kao, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 104 (1991).
- D. B. McWhan, T. M. Rice, e J. P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1384 (1969).
- D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, e T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **7**, 1920 (1973).
- D. Sénéchal, D. Perez, e M. Pioro-Ladrière, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 522 (2000).
- D.-Y. Cho, J.-Y. Kim, B.-G. Park, K.-J. Rho, J.-H. Park, H.-J. Noh, B. J. Kim, S.-J. Oh, H.-M. Park, J.-S. Ahn, H. Ishibashi, S.-W. Cheong, J. H. Lee, P. Murugavel, T. W. Noh, A. Tanaka, e T. Jo, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 217601 (2007).
- E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
- E. Pavarini, S. Biermann, A. Poteryaev, A. I. Lichtenstein, A. Georges, e O. K. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 176403 (2004).



- F. J. Morin, Phys. Rev. **93**, 1199 (1954).
- F. J. Morin, Phys. Rev. Lett. **3**, 34(1959).
- F. M. F de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, e G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **42**, 5459 (1990).
- F. M. F de Groot e A. Kotani, em *Core Level Spectroscopy of Solids* (Taylor And Francis, 2008).
- G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, e G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981).
- H. C. Nguyen e J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **52**, 8776 (1995).
- H. F. Pen, M. Abbate, A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, e G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **59**, 7422 (1999).
- H. Makino, I. H. Inoue, M. J. Rozenberg, I. Hase, Y. Aiura, e S. Onari, Phys. Rev. B **58**, 4384 (1998).
- I. A. Nekrasov, G. Keller, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, Th. Pruschke, K. Held, D. Vollhardt, e V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **72**, 155106 (2005).
- I. A. Nekrasov, K. Held, G. Keller, D. E. Kondakov, Th. Pruschke, M. Kollar, O. K. Andersen, V. I. Anisimov, e D. Vollhardt, Phys. Rev. B **73**, 155112 (2006).
- I. H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, A. Fujimori, K. Morikawa, Y. Haruyama, T. Maruyama, e Y. Nishihara, Physica C **235**, 1007 (1994).
- I. H. Inoue, O. Goto, H. Makino, N. E. Hussey, e M. Ishikawa, Phys. Rev. B **58**, 4372 (1998).
- J. C. Slater e G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- J. G. Bednorz e K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- J. H. Jung, K. H. Kim, D. J. Eom, T. W. Noh, E. J. Choi, Jaejun Yu, Y. S. Kwon, e Y. Chung, Phys. Rev. B **55**, 15489 (1997).
- J. Hubbard, Proc. R. Soc. London, Ser. A **276**, 238 (1963).
- J. J. Yeh e I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- J. M. D. Coey, M. Viret, e S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- J. P. Perdew, K. Burke, e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper, e G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **45**, 1612 (1992).
- J. Zaanen, G. A. Sawatzky, e J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).

- K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, M. Awaji, A. Takeuchi, M. Yabashi, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, K. Kobayashi, T. Ishikawa, e S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236401 (2004).
- K. Morikawa, T. Mizokawa, K. Kobayashi, A. Fujimori, H. Eisaki, S. Uchida, F. Iga, e Y. Nishihara, *Phys. Rev. B* **52**, 13711 (1995).
- K. Maiti e D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **61**, 2525 (2000).
- K. Okada e A. Kotani, *Phys. Rev. B* **52**, 4794 (1995).
- L. F. Mattheis, *Phys. Rev.* **181**, 987 (1969).
- L. F. Mattheis, *Phys. Rev. B* **6**, 4718 (1972).
- M. A. van Veenendaal e G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2459 (1993).
- M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, e S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 4511 (1992).
- M. Abbate, F. C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M. C. Rocha, e H. Tolentino, *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 964 (1999).
- M. de Raychaudhury, E. Pavarini, e O. K. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126402 (2007).
- M. Imada, A. Fujimori, e Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- M. J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, J. M. Honig, e P. Metcalf, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 105 (1995).
- M. Kasuya, Y. Tokura, T. Arima, H. Eisaki, e S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 6197 (1993).
- M. Marezio, J. P. Remeika, e P. D. Dernier, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **26**, 2008 (1970).
- M. Potthoff, M. Aichhorn, e C. Dahnken, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 206402 (2003).
- M. Taguchi, A. Chainani, N. Kamakura, K. Horiba, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, S. Shin, E. Ikenaga, T. Yokoya, K. Kobayashi, T. Mochiku, K. Hirata, e K. Motoya, *Phys. Rev. B* **71**, 155102 (2005).
- M. Taguchi, A. Chainani, K. Horiba, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, T. Takeuchi, K. Yamamoto, M. Matsunami, S. Shin, T. Yokoya, E. Ikenaga, K. Kobayashi, T. Mochiku, K. Hirata, J. Hori, K. Ishii, F. Nakamura, e T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 177002 (2005).
- P. Bordet, C. Chaillout, M. Marezio, Q. Huang, A. Santoro, S-W. Cheong, H. Takagi, C. S. Oglesby, e B. Batlogg, *J. Solid State Chem.* **106**, 253 (1993).

- P. Lombardo, M. Avignon, J. Schmalian, e K.-H. Bennemann, Phys. Rev. B **54**, 5317 (1996).
- R. Eguchi, M. Taguchi, M. Matsunami, K. Horiba, K. Yamamoto, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, I. H. Inoue, Y. Muraoka, Z. Hiroi, e S. Shin, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **156**, 421 (2007).
- R. Eguchi, M. Taguchi, M. Matsunami, K. Horiba, K. Yamamoto, Y. Ishida, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Muraoka, Z. Hiroi, e S. Shin, Phys. Rev. B **78**, 075115 (2008).
- R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, e E. A. Reitman, Phys. Rev. Lett. **58**, 408 (1987).
- R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, Phys. Rev. B **74**, 125112 (2006).
- R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, e A. Fujimori, Phys. Rev. B **74**, 155127 (2006).
- R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, Phys. Rev. B **75**, 115110 (2007).
- R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, Phys. Rev. B **76**, 035101 (2007).
- R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, e F. C. Vicentin, Phys. Rev. B **78**, 075103 (2008).
- R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, P. T. Fonseca, e F. C. Vicentin, Phys. Rev. B **79**, 033104 (2009).
- R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, P. T. Fonseca, A. Fujimori, H. Eisaki, S. Uchida, e Y. Tokura, Phys. Rev. B **80**, 195107 (2009).
- R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, P. T. Fonseca, e F. C. Vicentin, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 095601 (2010).
- S. H. Vosko, L. Wilk, e M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- S. Hüfner, em *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, e L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).
- S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, e S. Tajima, Phys. Rev. B **43**, 7942 (1991).
- S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B **54**, 16470 (1996).
- T. Arima e Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2488 (1995).
- Th. Pruschke, D.L. Cox, e M. Jarrell, Phys. Rev. B **47**, 3553 (1993).

W. Kohn e L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

Y. Aiura, F. Iga, Y. Nishihara, e H. Kato, Phys. Rev. B **47**, 6732 (1993).

Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, e F. Lichtenberg, Nature **372**, 532 (2002).

Y. Okimoto, T. Katsufuji, Y. Okada, T. Arima, e Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 9581 (1995).

Y. Ren, T. T. M. Palstra, D. I. Khomskii, E. Pellegrin, A. A. Nugroho, A. A. Menovsky, e G. A. Sawatzky, Nature **396**, 441 (1998).

Y. Z. Zhang e M. Imada, Phys. Rev. B **76**, 045108 (2007).

## APÊNDICE A – MODELO DE CLUSTER

Nesta seção, apresenta-se um exemplo de configuração para o estado fundamental do modelo de cluster estendido na fase metálica, além de como o peso espectral é calculado na aproximação súbita.

Então, suponha um estado fundamental expandido nas seguintes configurações:

$$|\psi_{GS}^N\rangle = \{d^1; d^0\bar{C}; d^2\bar{C}; d^2\bar{L}; d^3\bar{C}^2; d^3\bar{C}\bar{L}; d^3\bar{L}^2\} \quad [A. 1]$$

em que  $\bar{C}$  e  $\bar{L}$  representam um buraco na banda coerente e na banda do oxigênio, respectivamente.

Quando se acrescenta os efeitos de multipletto (aqui, os efeitos de spin são negligenciados por simplicidade), cada configuração é separada em:

$$|\psi_{GS}^N\rangle = \left\{ t^1; t^0\bar{C}; t^2\bar{C}; \begin{matrix} t^2\bar{t} \\ t^1e^1\bar{e} \end{matrix}; t^3\bar{C}^2; \begin{matrix} t^3\bar{C}\bar{t} \\ t^2e^1\bar{C}\bar{e} \end{matrix}; \begin{matrix} t^3\bar{t}^2 \\ t^2e^1\bar{t}\bar{e} \\ t^1e^2\bar{e}^2 \end{matrix} \right\} \quad [A. 2]$$

em que  $t$  ( $\bar{t}$ ) ou  $e$  ( $\bar{e}$ ) representam elétrons (buracos) com simetria  $t_{2g}$  ou  $e_g$ , respectivamente.

Assim, os elementos de matriz  $\langle\psi_{GS}^N|\hat{H}|\psi_{GS}^N\rangle$  do Hamiltoniano (Eqs. 5.1 e 5.10), na base da Eq. A.2, estão apresentados na Tabela A.1:

TABELA A.1: Elementos de matriz do Hamiltoniano, na base do estado fundamental, de um modelo de cluster estendido na fase metálica.

	$t^1$	$t^0 C$	$t^2 \underline{C}$	$t^2 \underline{t}$	$t^1 e^1 \underline{e}$	$t^3 \underline{C}^2$	$t^3 \underline{Ct}$	$t^2 e^1 \underline{Ce}$	$t^3 \underline{t}^2$	$t^2 e^1 \underline{te}$	$t^1 e^2 \underline{e}^2$
$t^1$	$0$ $-4Dq$	$T^*$	$T^*$	$\sqrt{5} T\pi$	$\sqrt{4} T\sigma$	$0$	$0$	$0$		$0$	
$t^0 C$		$U-\Delta^*$	$0$	$0$		$0$	$0$	$0$		$0$	
$t^2 \underline{C}$		$\Delta^*$ $-8Dq$	$0$	$0$		$T^*$	$\sqrt{4} T\pi$	$\sqrt{4} T\sigma$		$0$	
$t^2 \underline{t}$				$\Delta$ $-8Dq-Tp$	$0$	$0$	$T^*$	$0$	$\sqrt{4} T\pi$	$\sqrt{4} T\sigma$	$0$
$t^1 e^1 \underline{e}$				$\Delta$ $-2Dq+Tp$			$0$	$T^*$	$0$	$\sqrt{5} T\pi$	$\sqrt{3} T\sigma$
$t^3 \underline{C}^2$						$2\Delta^*+U$ $-12Dq$	$0$	$0$		$0$	
$t^3 \underline{Ct}$							$\Delta^*+\Delta+U$ $-12Dq-Tp$	$0$		$0$	
$t^2 e^1 \underline{Ce}$								$\Delta^*+\Delta+U$ $-2Dq+Tp$		$0$	
$t^3 \underline{t}^2$									$2\Delta+U$ $-12Dq$ $-2Tp$	$0$	$0$
$t^2 e^1 \underline{te}$										$2\Delta+U$ $-2Dq$	$0$
$t^1 e^2 \underline{e}^2$											$2\Delta+U$ $+8Dq$ $+2Tp$

O problema é resolvido por diagonalização exata do Hamiltoniano. O autoestado de menor autoenergia ( $E_0^N$ ), o qual é composto de uma combinação das configurações da Eq. A.2, corresponde ao verdadeiro estado fundamental:

$$|\psi_0^N\rangle = \alpha_1|t^1\rangle + \alpha_2|t^0C\rangle + \alpha_3|t^2\underline{C}\rangle + \alpha_4|t^2\underline{t}\rangle + \alpha_5|t^1e^1\underline{e}\rangle + \dots \quad [A.3]$$

O processo para os outros estados é semelhante. Suponha que há interesse em se calcular o espectro de remoção (RS) e de adição (AS). Assim, suas respectivas configurações são obtidas do estado fundamental através da remoção ou adição de um elétron. O Hamiltoniano correspondente a cada estado é montado e diagonalizado exatamente. O  $i$ -ésimo autoestado de remoção / adição tem energia  $E_i^{N-1} / E_i^{N+1}$  e é definido por:

$$|\psi_{RS}^{N-1}\rangle_i = \beta_1^i|t^0\rangle + \beta_3^i|t^1\underline{C}\rangle + \beta_4^i|t^1\underline{t}\rangle + \beta_5^i|t^0e^1\underline{e}\rangle + \dots \quad [A.4]$$

$$|\psi_{AS}^{N+1}\rangle_i = \gamma_1^i|t^2\rangle + \gamma_2^i|t^1C\rangle + \gamma_3^i|t^3\underline{C}\rangle + \gamma_4^i|t^3\underline{t}\rangle + \gamma_5^i|t^2e^1\underline{e}\rangle + \dots \quad [A.5]$$

Finalmente o peso espectral é calculado utilizando a Eq. 5.8. O operador que conecta o estado fundamental aos estados finais é, nesse caso:

$$\hat{O} = (\hat{d}_t + \hat{p}_t) + (\hat{d}_t^\dagger + \hat{p}_t^\dagger) \quad [A.6]$$

$$A(\omega) = \sum_i |\langle \psi_i^{final} | (\hat{d}_t + \hat{p}_t) + (\hat{d}_t^\dagger + \hat{p}_t^\dagger) | \psi_{GS}^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_i^{final} + E_0^N) \quad [A.7]$$

$$\begin{aligned} A(\omega) = & \sum_i |(\beta_1^i\alpha_1 + \beta_3^i\alpha_3 + \beta_4^i\alpha_4 + \beta_5^i\alpha_5 + \dots) + (\beta_4^i\alpha_1 + \dots)|^2 \delta(\omega - E_i^{N-1} + E_0^N) + \\ & + \sum_i |(\gamma_1^i\alpha_1 + \gamma_2^i\alpha_2 + \gamma_3^i\alpha_3 + \gamma_4^i\alpha_4 + \gamma_5^i\alpha_5 + \dots) + (\gamma_4^i\alpha_1 + \dots)|^2 \delta(\omega - E_i^{N+1} + E_0^N) \end{aligned} \quad [A.8]$$

O resultado final é uma coleção de estados finais discretos cuja posição de energia é dada pelo argumento da função delta, e cujo peso é dado pelo termo  $|\dots|^2$ .

A Figura A.1 apresenta uma visão pictórica do que foi descrito acima. Nesta figura a separação por multipletos foi totalmente ignorada. Os elementos de matriz diagonais de cada estado podem ser interpretados como as posições iniciais de energia de cada configuração ((a), na Figura A.1). Os autovalores obtidos dos processos de diagonalização são interpretados como as novas posições de energia das configurações ((b), na Figura A.1), enquanto que os auto-estados definem sua composição. O estado fundamental de menor energia (verde) define o valor de referência para os estados de remoção (vermelho) e adição (azul). Finalmente, o cálculo do peso espectral define o peso, ou intensidade, de cada estado final.

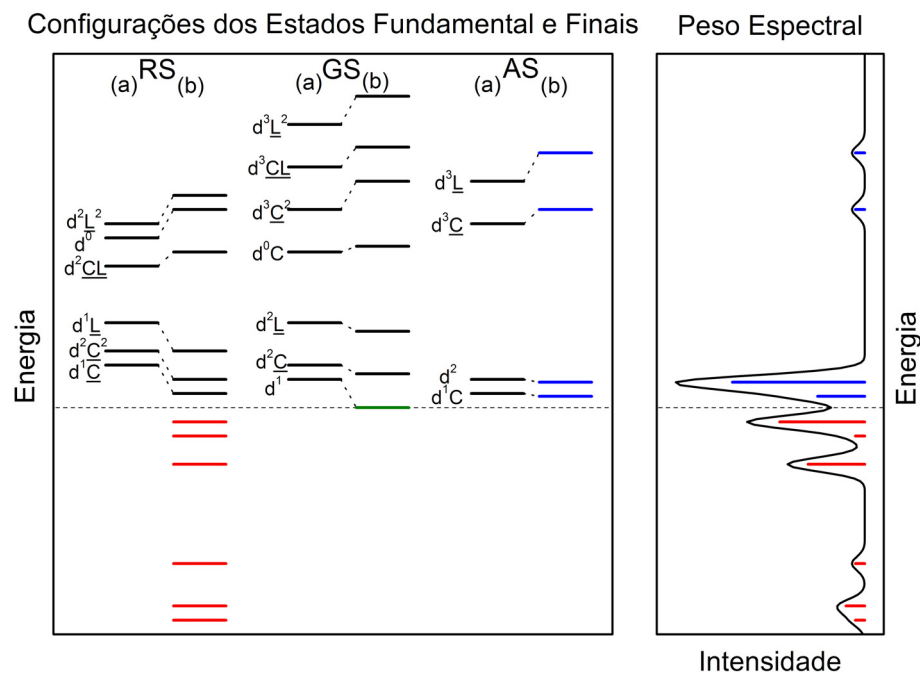


Figura A.1: Diagrama de configurações e peso espectral para os estados fundamental, de remoção e de adição para o modelo de cluster estendido na fase metálica.



## APÊNDICE B – DADOS CURRICULARES

### B.1. ARTIGOS PUBLICADOS

1. R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, P. T. Fonseca, and F. C. Vicentin: **Electronic structure of the band filling controlled  $\text{CaVO}_3$  and  $\text{LaVO}_3$  compounds.** Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 095601 (2010).
2. R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, P. T. Fonseca, A. Fujimori, H. Eisaki, S. Uchida, and Y. Tokura: **Optical conductivity and x-ray absorption spectra of the Mott-Hubbard compounds  $\text{RVO}_3$  ( $\text{R}=\text{Sr, Ca, La, and Y}$ ).** Physical Review B **80**, 195107 (2009).
3. V. Fernandes, R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, P. Schio, J. J. Klein, A. J. A. Oliveira, W. A. Ortiz, N. Mattoso, J. Varalda, W. H. Schreiner, and D. H. Mosca: **Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline  $\text{CeO}_2$ .** Physical Review B **80**, 035202 (2009).
4. R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, P. T. Fonseca, and F. C. Vicentin: **Minimal model needed for the Mott-Hubbard  $\text{SrVO}_3$  compound.** Physical Review B **79** 033104 (2009).
5. R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, and F. C. Vicentin: **Evolution of the spectral weight in the Mott-Hubbard series  $\text{SrVO}_3\text{-CaVO}_3\text{-LaVO}_3\text{-YVO}_3$ .** Physical Review B **78**, 075103 (2008).
6. R. J. O. Mossaneck, A. Mocelin, M. Abbate, B. G. Searle, P. T. Fonseca, and E. Morikawa: **Cluster model and band structure calculations of  $\text{V}_2\text{O}_5$ : Reduced  $\text{V}^{5+}$  symmetry and many-body effects.** Physical Review B **77**, 075118 (2008).
7. R. J. O. Mossaneck and M. Abbate: **Cluster model calculations of the filling-controlled  $\text{YVO}_3$  and  $\text{CaVO}_3$  compounds.** Physical Review B **76**, 035101 (2007).

8. I. C. Infante, F. Sánchez, J. Fontcuberta, S. Fusil, K. Bouzehouane, G. Herranz, A. Barthélémy, S. Estradé, J. Arbiol, F. Peiró, R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, and M. Wojcik: **Structural and functional characterization of (110)-oriented epitaxial  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  electrodes and  $\text{SrTiO}_3$  tunnel barriers.** Journal of Applied Physics **101**, 093902 (2007).
9. R. J. O. Mossaneck and M. Abbate: **Importance of the V  $3d$ -O  $2p$  hybridization in the Mott-Hubbard material  $\text{V}_2\text{O}_3$ .** Physical Review B **75**, 115110 (2007).
10. R. J. O. Mossaneck and M. Abbate: **Optical response of metallic and insulating  $\text{VO}_2$  calculated with the LDA approach.** Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 346225 (2007).
11. R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, and A. Fujimori: **Cluster model calculations of the coherent spectral weight transfer in the bandwidth-controlled  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  series.** Physical Review B **74**, 155127 (2006).
12. R. J. O. Mossaneck and M. Abbate: **Cluster model calculations with nonlocal screening channels of metallic and insulating  $\text{VO}_2$ .** Physical Review B **74**, 125112 (2006).
13. R. J. O. Mossaneck and M. Abbate: **Evolution of the  $d_{||}$  band across the metal-insulator transition in  $\text{VO}_2$ .** Solid State Communications **135**, 189 (2005).

## B.2. CONFERÊNCIAS INTERNACIONAIS

1. **11<sup>th</sup> International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure.** Nara, Japão. Apresentação de pôster: Electronic structure of the band filling controlled  $\text{CaVO}_3$  and  $\text{LaVO}_3$  compounds (2009).
2. **International Conference on Strongly Correlated Electron Systems.** Búzios, Brasil. Apresentação de pôster: Evolution of the spectral weight in the Mott-Hubbard series:  $\text{SrVO}_3$ - $\text{CaVO}_3$ - $\text{LaVO}_3$ - $\text{YVO}_3$  (2008).
3. **XIX Latin American Symposium on Solid State Physics.** Puerto Iguazu, Argentina. Apresentação oral: Evolution of spectral weight in the Mott-Hubbard series:  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$  (2008).
4. **10<sup>th</sup> International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure.** Foz do Iguaçu, Brasil. Apresentação de pôster: Non-local screening channels and the metal-insulator transition on  $\text{VO}_2$  / Non-local coherent screening in the bandwidth controlled  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  series (2006).
5. **At the Frontiers of Condensed Matter III.** Buenos Aires, Argentina. Apresentação de pôster: Valence band and core level spectra of  $\text{V}_2\text{O}_3$ : Cluster model calculations with nonlocal screening channels (2006).
6. **International Workshop on Spintronics and Nanomagnetism.** Curitiba, Brasil. Apresentação de pôster: Electronic structure and metal-insulator transition of  $\text{VO}_2$  (2004).

